

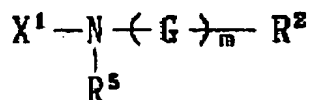
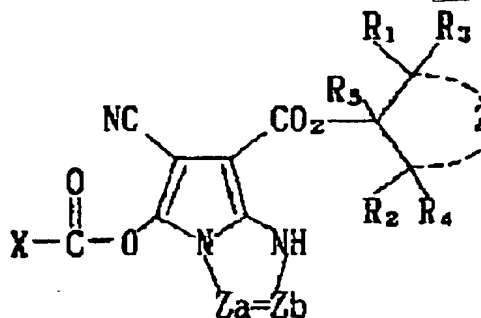
PUBLICATION NUMBER : 08227127
PUBLICATION DATE : 03-09-96
APPLICATION DATE : 22-02-95
APPLICATION NUMBER : 07056820

APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : ITO TAKAYUKI;

INT.CL. : G03C 7/38 G03C 5/50 G03C 7/00
G03C 7/392 G03C 7/407

TITLE : SILVER HALIDE COLOR
PHOTOGRAPHIC SENSITIVE
MATERIAL AND IMAGE FORMING
METHOD



ABSTRACT : PURPOSE: To enhance activity and to improve color fastness and dark fastness of a dye image after processing by incorporating a specified pyrroloazole type cyan coupler and a specified compound.

CONSTITUTION: This silver halide color photographic sensitive material contains at least one of the pyrroloazole type cyan couplers represented by formula I and at least one of the color-nondeveloping and diffusion-resistant compounds represented by formula II on a support. In formulae I and II, Za is a -C(R6)= or -N= group and when it is a -N= group, Zb is a -N= group; each of R1-R5 is an H atom or a substituent; R6 is a substituent; Z is a nonmetallic atomic group necessary to form a ring; X is a substituted amino or aryl or heterocyclic group; X1 is -N(R1)R3 or -OR4; R1 is an H atom or an aliphatic or aromatic or heterocyclic group; each of R3 and R4 is an H atom or a group removable in an alkaline condition; R2 is an H atom or an aliphatic group or the like; and R5 is an H atom or an alkyl group or a group removable in an alkaline condition.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-227127

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 7/38			G 0 3 C 7/38	
5/50			5/50	
7/00	5 3 0		7/00	5 3 0
7/392			7/392	Z
7/407			7/407	
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 50 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-56820

(22) 出願日 平成7年(1995)2月22日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 小澤 孝

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 嶋田 泰宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 伊藤 孝之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料及び画像形成方法

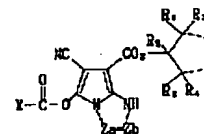
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】色相に優れ、活性が高く処理後の色素画像の光堅牢性、暗堅牢性が改善されたシアンカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料及び画像形成方法を提供する。

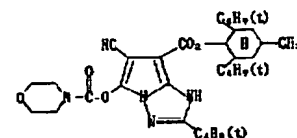
【構成】支持体上に、下記一般式 (I) で表されるピロロアゾール系シアンカプラーを少なくとも一種と下記一般式 (H) で表される非発色性で、かつ耐拡散性の化合物を少なくとも一種含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料。及び上記感光材料を像様露光後、白黒現像処理し、pHが1以上11以下の発色現像液で処理することを特徴とする画像形成方法。

一般式 (I)

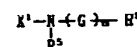
一般式 (I)



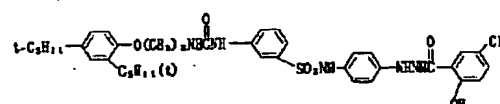
H



一般式 (H)



H



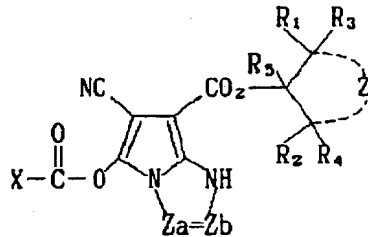
【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、下記一般式(1)で表されるピロアゾール系シアンカプラーを少なくとも一種と下記一般式(H)で表される非発色性で、かつ耐拡散性の化合物を少なくとも一種含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(1)

【化1】

一般式(1)

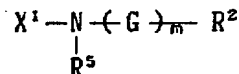


(式中、Z aは、 $-C(R_6)=$ もしくは、 $-N=$ を表し、Z aが $-N=$ を表すとき、Z bは $-C(R_6)=$ を表し、Z aが $-C(R_6)=$ を表すとき、Z bは $-N=$ を表す。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は、水素原子又は置換基を表し、R₆は置換基を表す。Zは環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Zを形成する非金属原子群が更に置換基によって置換されているもよい。Xは、置換アミノ基、アリール基、ヘテロ環基を表す。)

一般式(H)

【化2】

一般式(H)



(式中、X¹は $-N(R^1)$ R³又は $-OR^4$ を表し、ここでR¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基であり、R³、R⁴は、水素原子またはアルカリ条件下で除去される基を示す。R²は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基又はヒドラジノ基であり、R¹とR²は連結して環を形成してもよい。R⁵は水素原子、アルキル基又はアルカリ条件下で除去される基を表す。R¹、R²又はR⁵の部分で式(H)が二つ以上結合して、オリゴマー又はポリマーを形成してもよい。Gは $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CON(R^6)-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2N(R^7)-$ 、 $-PO(R^8)-$ 、 $-C(=S)-$ 又はイミノメチレン基を表し、ここでR⁶、R⁷は水素原子、アルキル基又はアリール基であり、R⁸はアルキル基又はアリール基である。mは0、1又は2であり、2のときGは同じでも異なってもよい。

【請求項2】像露光後、白黒現像処理し、pHが1以上の発色現像液で処理することを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料、更に詳細には色再現性、画像保存性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料および画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀カラー写真感光材料において、露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族第一級アミン系カラー現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フェノキサジン、フェナジン及びそれに関する色素ができ、画像が形成されることは良く知られている。その様な写真方式においては、減色法が用いられており、イエロー、マゼンタ及びシアン色素によって画像が形成される。これらのうち、シアン色素画像を形成するためにはフェノール又はナフトール系カプラーが一般に使用されている。しかしながら、これらのカプラーから得られる色素は好ましくない吸収を有しているために、色再現性が良くなく、これを解決する事が強く望まれていた。

【0003】この問題を解決する手段として、米国特許第5,256,526号、同5,270,153号等に記載のピロアゾール系カプラーが提案されている。これらのカプラーは色相、カップリング活性、堅牢性に優れており、一段改良されたカプラーと言える。しかしながら、実用的観点からみるとまだ改良すべき点は幾つかあり、中でも処理後の色素画像の堅牢性において、また、カップリング活性という点において、更に改良が望まれていた。

【0004】堅牢性改良手段として特願平5-232651に記載のピロアゾール系シアンカプラー系と非発色性でかつ耐拡散性の化合物が提案されている。この方法により確かに暗堅牢性は改良され、混色防止による色再現性改良の効果があつたが、光堅牢性、カップリング活性においてまだ十分とは言えなかった。

【0005】特に、カラー反転感光材料の現像処理においては、競争化合物(シトラジン酸)が用いられるためにカップリング活性の高いことが望まれる。また、光量の多いスライドプロジェクターなどで観賞されるので更なる光堅牢性改良が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、色相に優れたピロアゾール系シアンカプラーにおいて、活性が高く処理後の色素画像の光堅牢性、暗堅牢性が改善されたシアンカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ピロアゾール系カプラーについて、鋭意検討したところ、下記

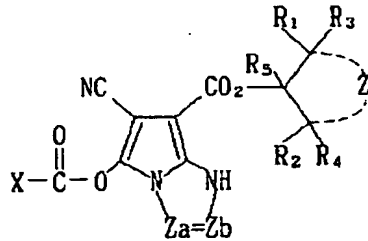
の手段により本発明の目的が達成される事を見いだした。即ち、支持体上に、下記一般式(I)で表されるピロアゾール系シアンカプラーを少なくとも一種と下記一般式(H)で表される非発色性で、かつ耐拡散性の化合物を少なくとも一種含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料により達成される。

一般式(I)

【0008】

【化3】

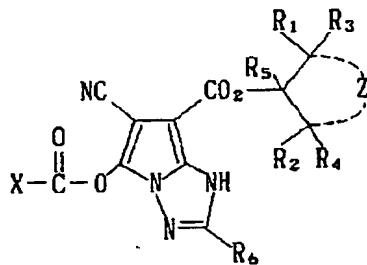
一般式(I)



【0009】(式中、Zaは、 $-C(R_6)=$ もしくは、 $-N=$ を表し、Zaが $-N=$ を表すとき、Zbは $-(R_6)=$ を表し、Zaが、 $-C(R_6)=$ を表すとき、Zbは $-N=$ を表す。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は、水素原子又は置換基を表し、R₆は置換基を表す。Zは環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Zを形成する非金属原子群が更に置換基によって置換されていてもよい。Xは、置換アミノ基、アリール基、ヘテロ環基を表す。)

一般式(H)

【0010】



一般式(II)

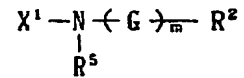
【0014】(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、Xは一般式(I)におけるそれぞれと同義である。)

本発明においては、特に一般式(II)で表されるカプラーが好ましい。

【0015】なお、本明細書における置換基が脂肪族部位を含むとき、特に断りのないかぎり、脂肪族部位は直鎖状でも、分岐鎖状でも、環状(例えば、シクロアルキル)でもよく、飽和であっても、不飽和(例えば、アルケニル)であってもよく、置換されていても、無置換でもよい。脂肪族部位としては、アルキルが好ましい。また、本明細書における置換基がアリール部位を含むとき、アリール部位は、置換されていても、無置換でもよ

*【化4】

一般式(H)

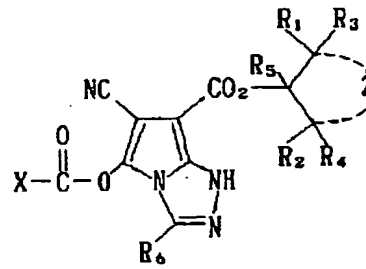


【0011】(式中、X¹は $-N(R^1)$ 、R³又は $-OR^4$ を表し、ここでR¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基であり、R⁵、R⁴は、水素原子またはアルカリ条件下で除去される基を示す。R²は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基又はヒドラジノ基であり、R¹とR²は連結して環を形成してもよい。R⁵は水素原子、アルキル基又はアルカリ条件下で除去される基を表す。R¹、R²又はR⁵の部分で式(H)が二つ以上結合して、オリゴマー又はポリマーを形成してもよい。Gは $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CON(R^6)-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2N(R^7)-$ 、 $-PO(R^8)-$ 、 $-C(=S)-$ 又はイミノメチレン基を表し、ここでR⁶、R⁷は水素原子、アルキル基又はアリール基であり、R⁸はアルキル基又はアリール基である。mは0、1又は2であり、2のときGは同じでも異なってもよい。

【0012】以下に本発明に用いられるシアンカプラーについて詳しく述べる。本発明の一般式(I)で表されるシアンカプラーは、好ましくは、下記一般式(II)及び(III)で表す事ができる。

【0013】

【化5】



一般式(III)

く、単環(例えば、フェニル)でも、縮合環(例えば、ナフチル)でもよい。アリール部位としては、フェニルが好ましい。また、本明細書における置換基が複素環部位を含むとき、複素環部位の環を形成するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられ、環数としては5~8員が好ましく、環上の炭素原子や窒素原子は置換されていても、無置換でもよく、単環でも、縮合環でもよい。また、本明細書における置換基の炭素数は、置換基全体の総炭素数である。

【0016】式中、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は水素原子もしくは、置換基を表す。R₁、R₂としては例えばハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)、脂肪族基(例えば、炭素数1~36の、直鎖または分岐

鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは例えばエチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、トリデシル、2-メタンスルホニルエチル、3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル、3-{4-(2-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]ドデカンアミド)フェニル}プロピル、2-エトキシトリデシル、トリフルオロメチル、シクロペンチル、3-(2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)プロピル)、アリール基(好ましくは炭素数6~36、例えばフェニル、ナフチル、4-ヘキサデコキシフェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニル、3-(2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシアセトアミド)フェニル)、複素環基(例えば、3-ピリジル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリジル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30、例えばメトキシ、エトキシ、2-メキシエトキシ、2-ドデシルオキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基、(好ましくは炭素数6~30、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*tert*-ブチルフェノキシ、2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ、2-クロロフェノキシ、4-シアノフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイルフェノキシ)、複素環オキシ基(例えば、2-ベンズイミダゾリルオキシ、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アルキル・アリール若しくは複素環チオ基(好ましくは炭素数1~36、例えばメチルチオ、エチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、2-フェノキシエチルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、3-(4-*tert*-ブチルフェノキシ)プロピルチオ、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*tert*-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 4-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、アルキル・アリール若しくは複素環アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~30、例えば、アセトキシ、ヘキサデカノイルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは炭素数1~30、例えば、*N*-エチルカルバモイルオキシ、*N*-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数1~30、例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アルキル・アリール若しくは複素環スルホニルオキシ基(好ましくは炭素数1~30、例えば、ドデシルスルホニルオキシ)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、2-(2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシ

10

20

30

40

50

アセトアミド、2-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]デカンアミド、イソペンタデカンアミド、2-(2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)ブタンアミド、4-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、アルキルアミノ基(好ましくは炭素数1~30、例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ドデシルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アリールアミノ基(好ましくは炭素数6~30、例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリノ、*N*-アセチルアニリノ、2-クロロ-5-[(α -2-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデシルアミド]アニリノ、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ)、ウレイド基(好ましくは炭素数2~30、例えば、メチルウレイド、フェニルウレイド、*N*, *N*-ジブチルウレイド、ジメチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素数1~30、例えば、*N*, *N*-ジプロピルスルファモイルアミノ、*N*-メチル-*N*-デシルスルファモイルアミノ)、アルケニルオキシ基(好ましくは炭素数2~30、例えば2-プロベニルオキシ)、ホルミル基、アルキル・アリール若しくは複素環アシル基(好ましくは炭素数1~30、例えばアセチル、ベンゾイル、2, 4-ジ-*tert*-アミルフェニルアセチル、3-フェニルプロパノイル、4-ドデシルオキシベンゾイル)、アルキル・アリール若しくは複素環スルホニル基(好ましくは炭素数1~30、例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキル・アリール若しくは複素環スルフィニル基(好ましくは炭素数1~30、例えば、オクタンスルフィニル、ドデシルスルフィニル、フェニルスルフィニル、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、アルキル・アリール若しくは複素環オキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30、例えば、メトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、フェニルオキシカルボニル、2-ペンタデシルオキシカルボニル)、アルキル・アリール若しくは複素環オキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、例えばメトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェノキシカルボニルアミノ)、アルキル・アリール若しくは複素環スルホンアミド基(好ましくは炭素数1~30、例えば、メタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メトキシ-5-*tert*-ブチルベンゼンスルホンアミド)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*, *N*-ジブチルカルバモイル、*N*-(2-

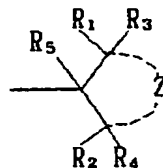
8

30

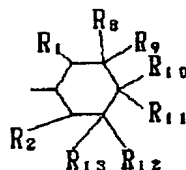
40

56

【化6】



【化7】



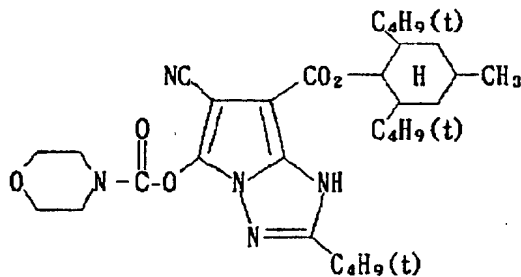
3NSDOCID: 408227127A 1 >

9

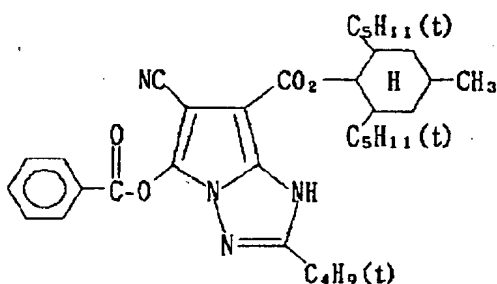
10

されるカプラー残基を含有して二量体以上の多量体を形成していたり、 R_2 又は R_3 の基が高分子鎖を含有して単重合体若しくは共重合体を形成していてもよい。高分子鎖を含有している単重合体若しくは共重合体とは一般式(1)で表されるカプラー残基を有する付加重合体エチレン型不飽和化合物の単独もしくは共重合体が典型例である。この場合、一般式(1)で表されるカプラー残基を有するシアン発色繰り返し単位は重合体中に1種類以上含有されていてもよく、共重合成分として

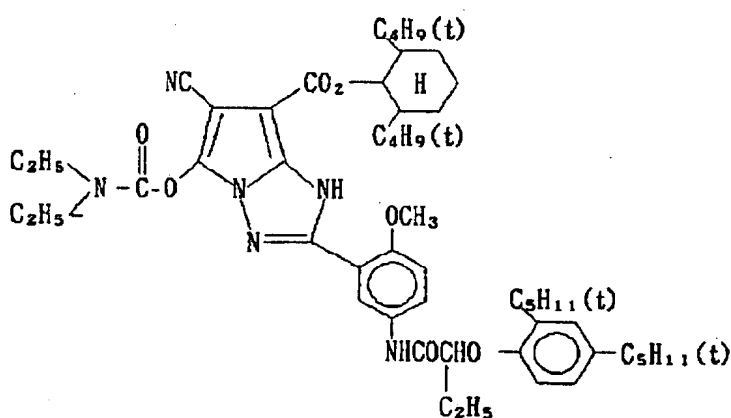
(1)



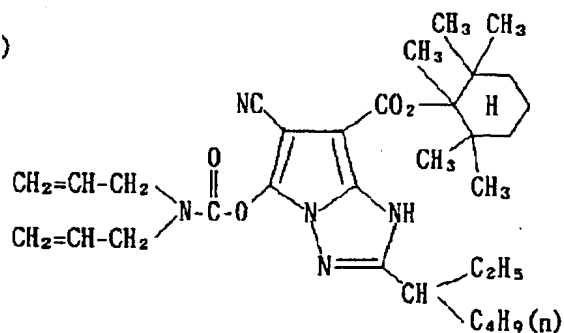
(2)



(3)



(4)



アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル類の如き芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性のエチレン型モノマーの1種または1種以上を含む共重合体であってもよい。以下に本発明のカプラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

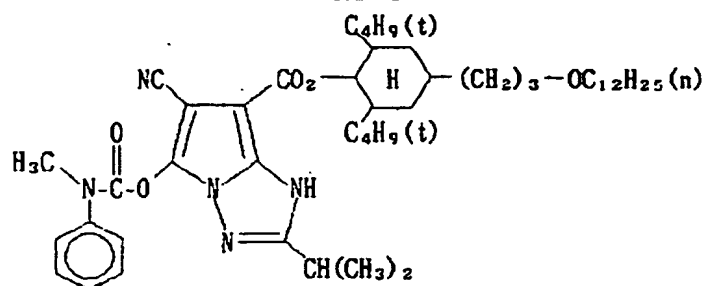
【0025】

【化8】

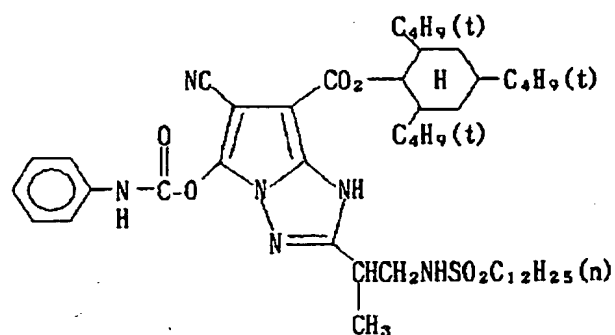
【0026】

* * 【化9】

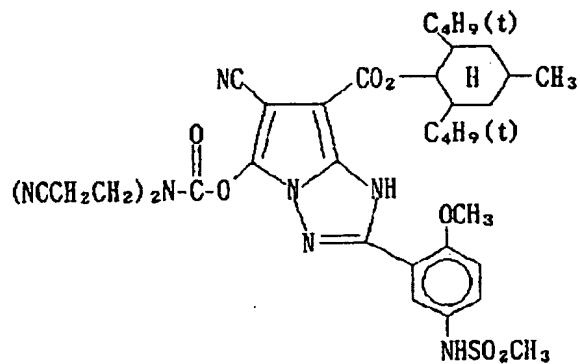
(5)



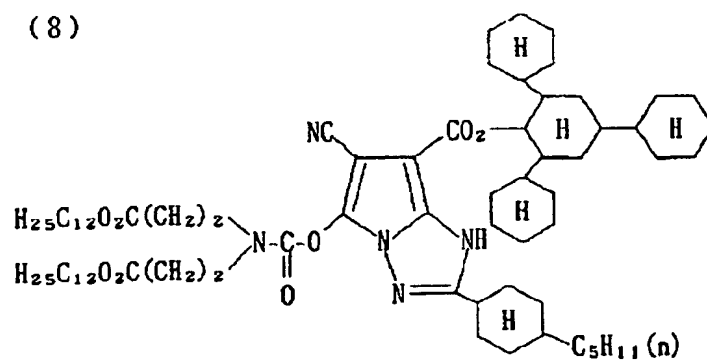
(6)



(7)



(8)



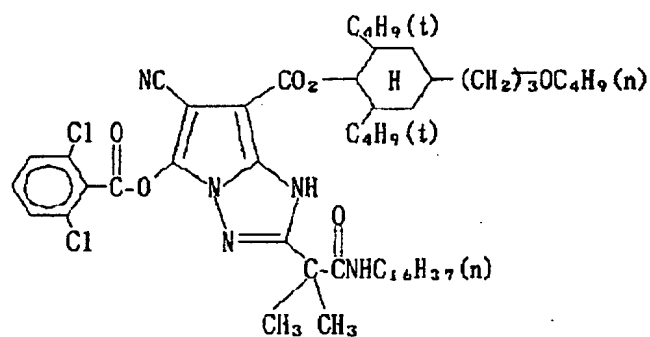
【化 10】

【0027】

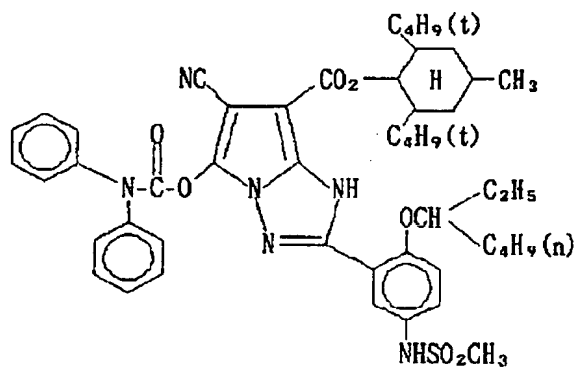
13

14

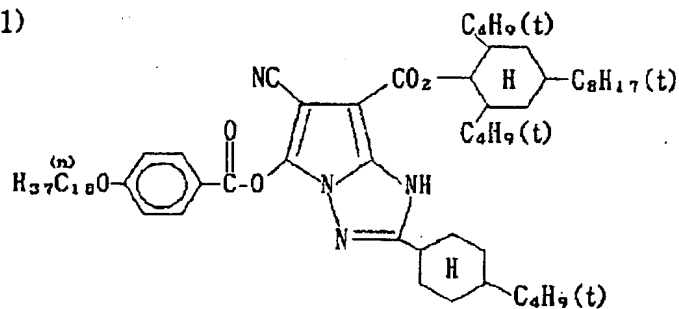
(9)



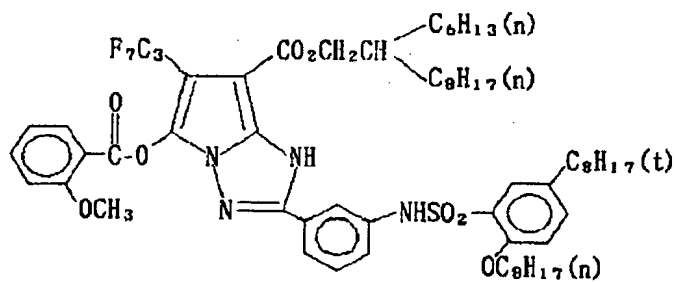
(10)



(11)



(12)



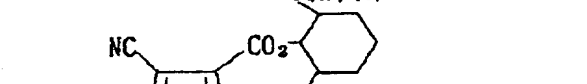
【化11】

【0028】

16

Cc1cc(C(=O)Oc2c(C#N)c(C(=O)O)c3c2[nH]c3COC4CCCCCCCCC4)cnc1

Chemical structure of a substituted indazole derivative. The indazole ring is substituted with a naphthalene-1-carboxy group at position 3, a cyano group at position 4, and a 2,4,6-trimethylphenyl ester group at position 5. The indazole nitrogen at position 2 is linked to a phenyl ring, which is further substituted with a 2-(4,4-dimethylphenyl)acetamido group and a propyl group.

5) 

ClCCN(CCCl)C(=O)Oc1c(C#N)c(C(=O)OC2C(C)C(C)C2)c3c1[nH]c(NC(=O)OC(=O)c4ccc(C5CCCCC5)cc4C6CCCCC6)c3

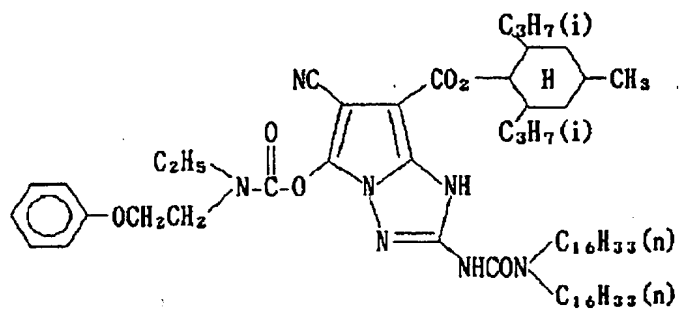
[化 1 2]

【0029】

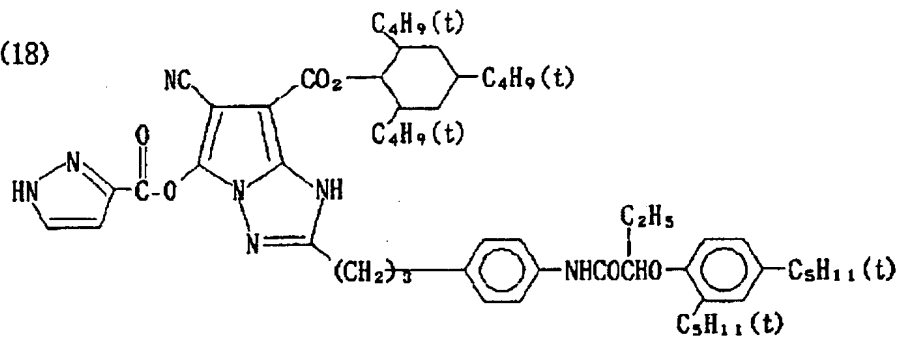
17

18

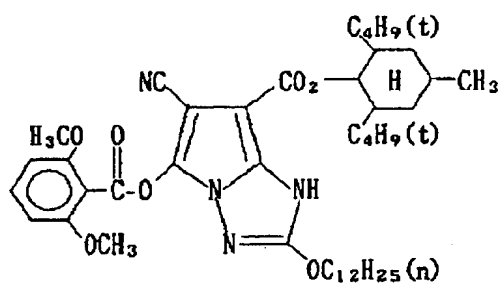
(17)



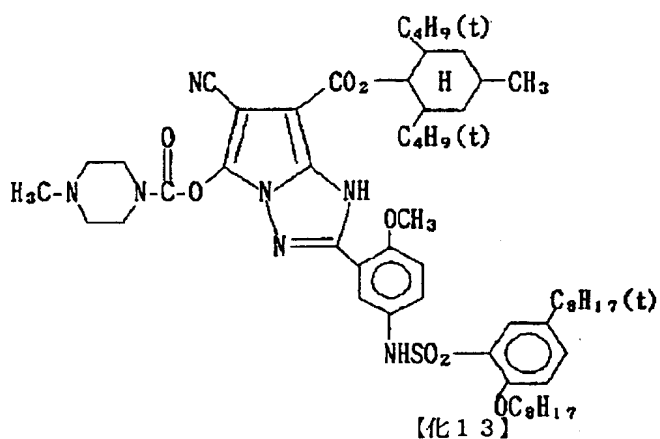
(18)



(19)

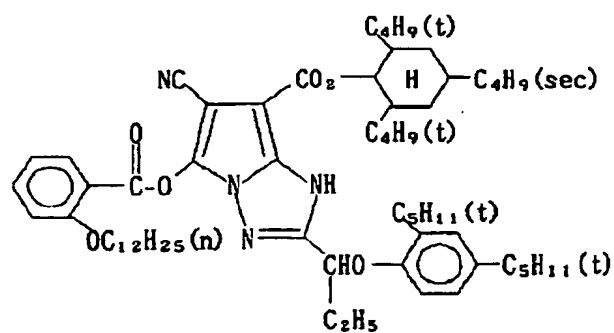


(20)

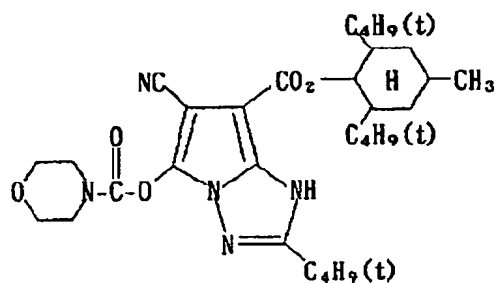


[0030]

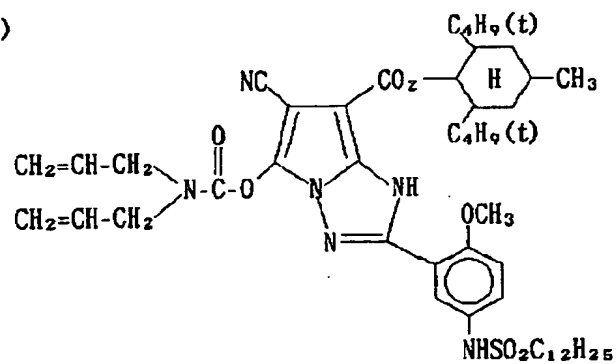
(21)



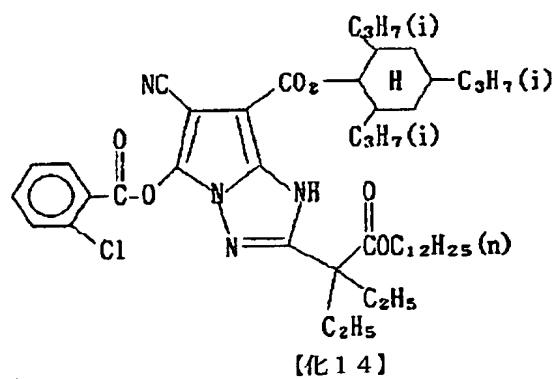
(22)



(23)



(24)



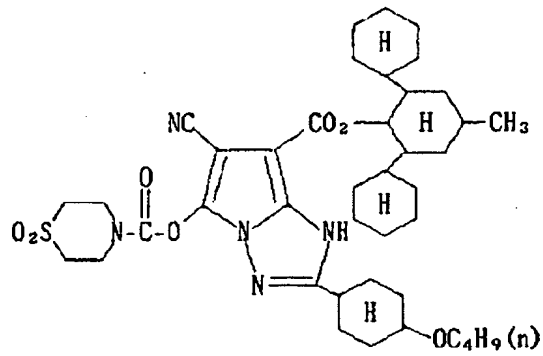
[0031]

[化14]

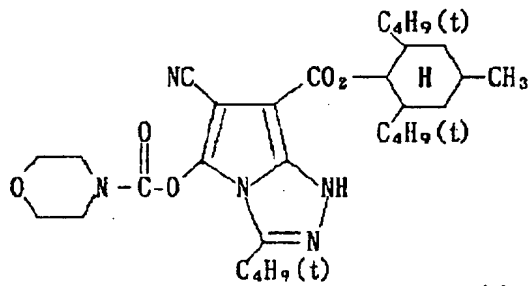
21

22

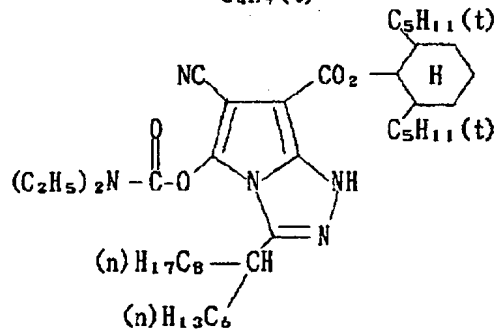
(25)



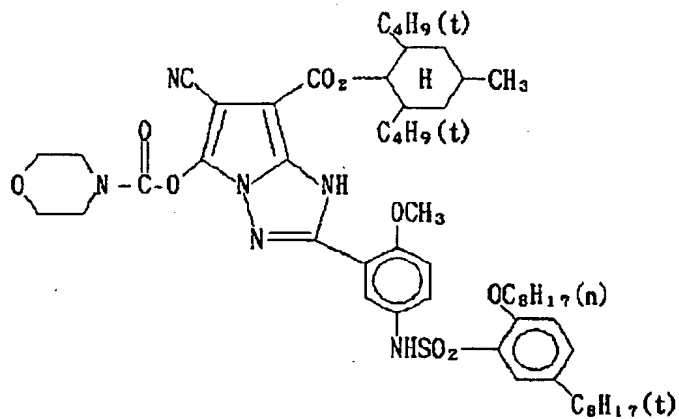
(26)



(27)



(28)



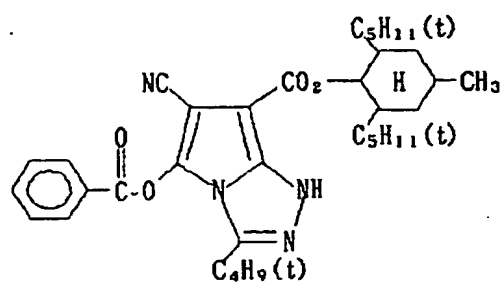
【0032】

【化15】

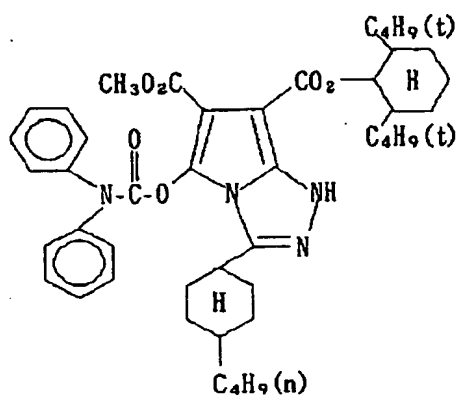
23

21

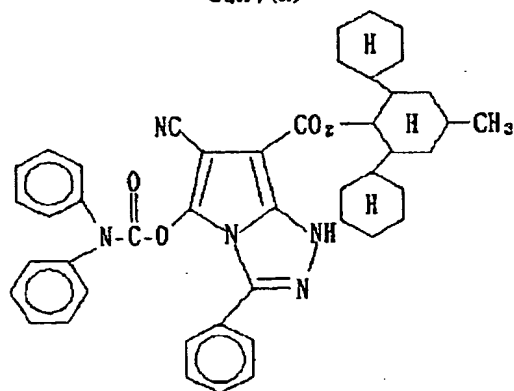
(29)



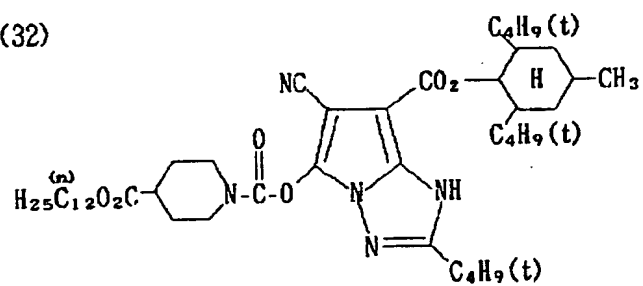
(30)



(31)



(32)



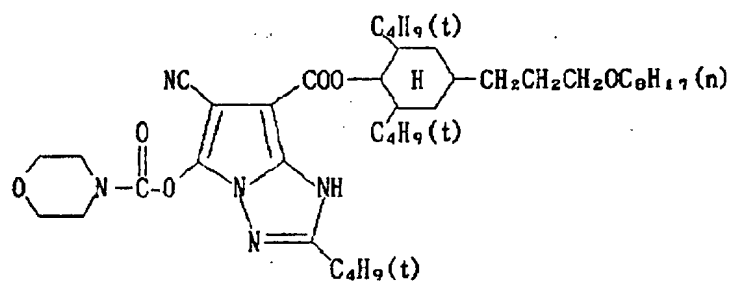
【化16】

【0033】

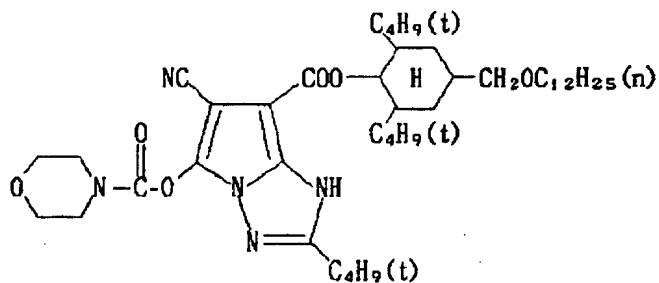
25

26

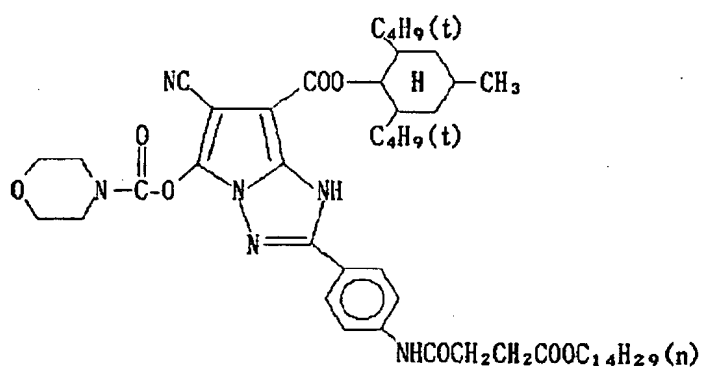
(33)



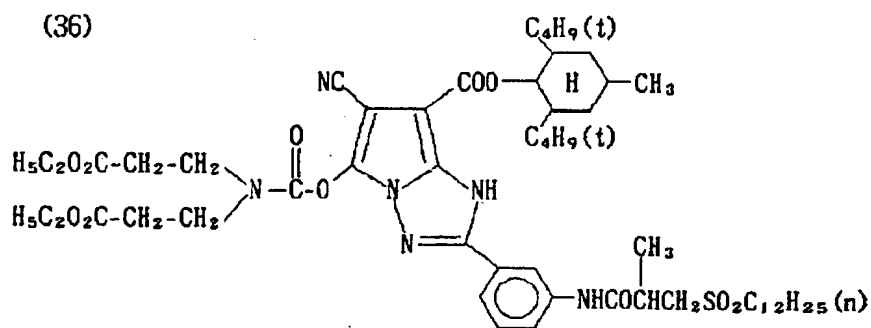
(34)



(35)



(36)



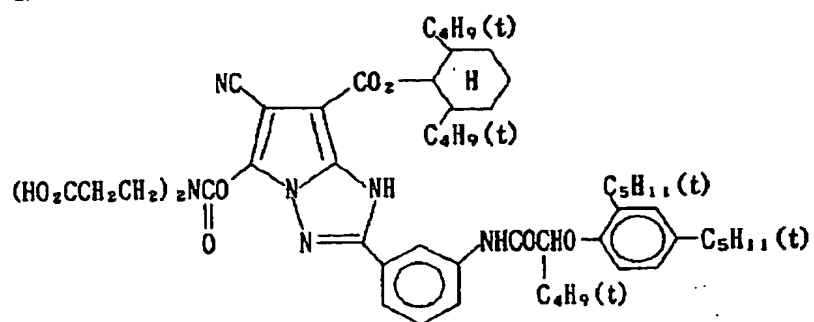
【 0 0 3 4 】

40 【 化 1 7 】

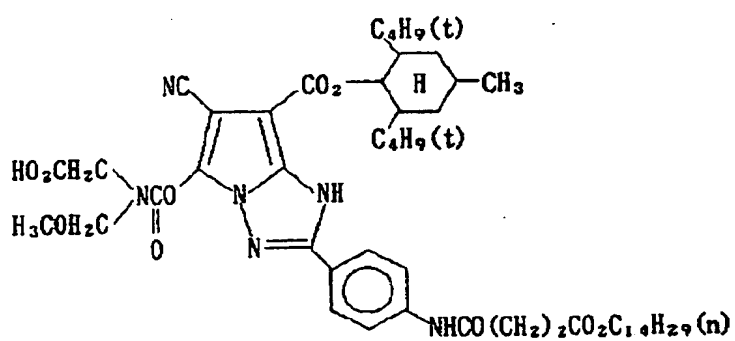
27

28

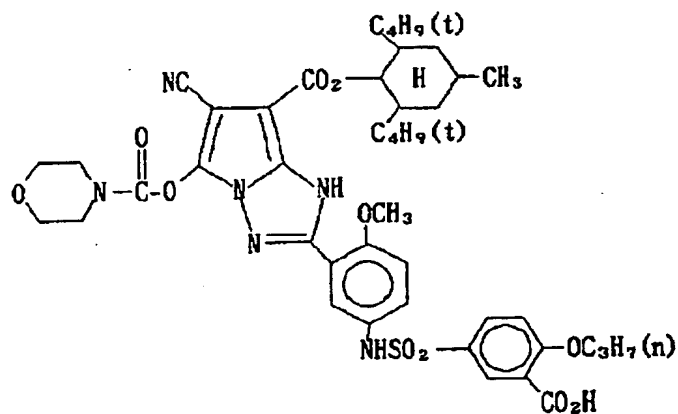
(37)



(38)



(39)

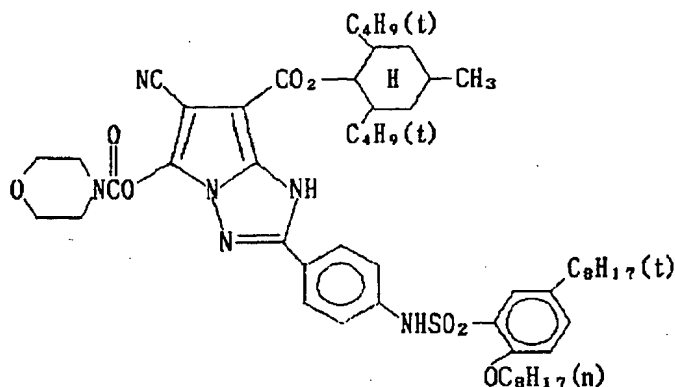


[0035]

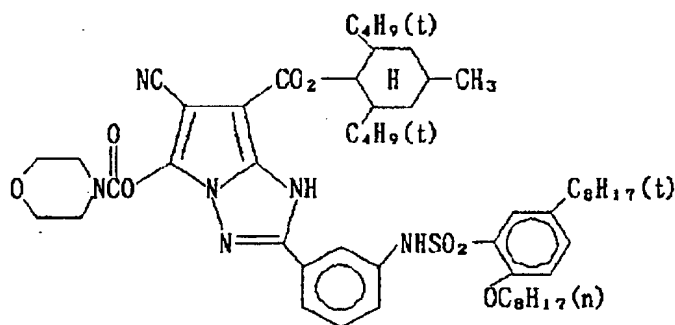
[化18]

29
(40)

30



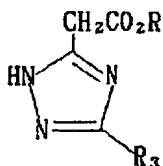
(41)



【0036】本発明の一般式 (I) で表わされる化合物は、公知の方法、例えば J.C.S., 1961 年、第 518 頁、J.C.S., 1962 年、第 5149 頁、Angew. Chem., 第 72 巻、第 956 頁 (1960 年)、Berichte, 第 97 巻、第 3436 頁 (1964 年) 等に記載の方法及びそれらに引用されている文献または類似の方法によって合成することができる下記一般式 (VI) で表わされるトリアゾール化合物を出発原料として例えば以下の合成例に示すような方法により容易に合成することができる。

【0037】

【化 19】



一般式 (VI)

40

【0038】(R は水素原子又はアルキル基を表わし、R₃ は置換基を表わす。)

以下に本発明の化合物の具体的合成例を示す。

合成例 1. 例示化合物 (1) の合成

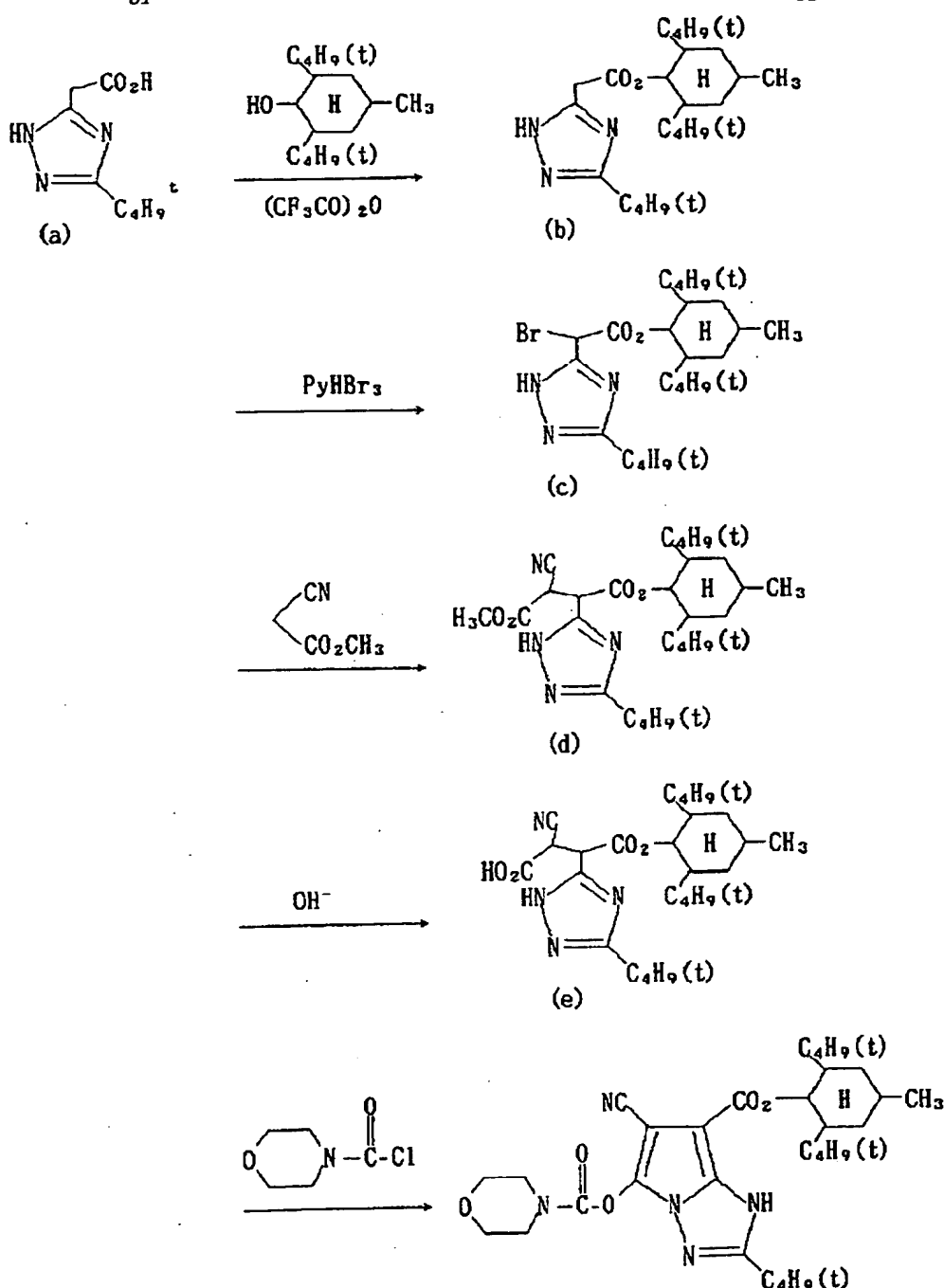
下記ルートにより例示化合物 (1) を合成した。

【0039】

【化 20】

31

32



【0040】化合物bの合成

2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキサノール (17 g、75ミリモル) のアセトニトリル200ml 溶液に0℃にて、無水トリフルオロ酢酸 (10.6 ml、75ミリモル) を滴下し、引続き、化合物a (11 g、60.4ミリモル) をゆっくり添加した。反応液を室温にて2時間攪拌した後、水300mlを加え、酢酸エチル300mlで抽出した。有機相を重曹水、水、食塩水で洗浄した。硫酸ナトリウムにて乾燥した後、溶媒を減圧留去して粗化合物e (14 g) を得た。粗化合物b (14 g) は精製することなく次工程に用いた。

【0041】化合物cの合成

粗化合物b (14 g) のテトラヒドロフラン200ml溶液に、室温にてピリジニウムプロミドプロミド (12.7 g、40ミリモル) を加え8時間攪拌した。反応液に亜硫酸ナトリウム2 g水溶液200mlを加えた後、酢酸エチル300mlで抽出した。有機相を水及び食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を減圧留去して粗化合物c (15 g) を得た。粗化合物c (15 g) は精製することなく次工程に用いた。

【0042】化合物dの合成

シアノ酢酸メチル (9.5 g、96ミリモル) のテトラヒドロフラン50ml溶液に、0℃にて水素化ナトリウム (3.2 g、80ミリモル) をゆっくり加え、室温にて

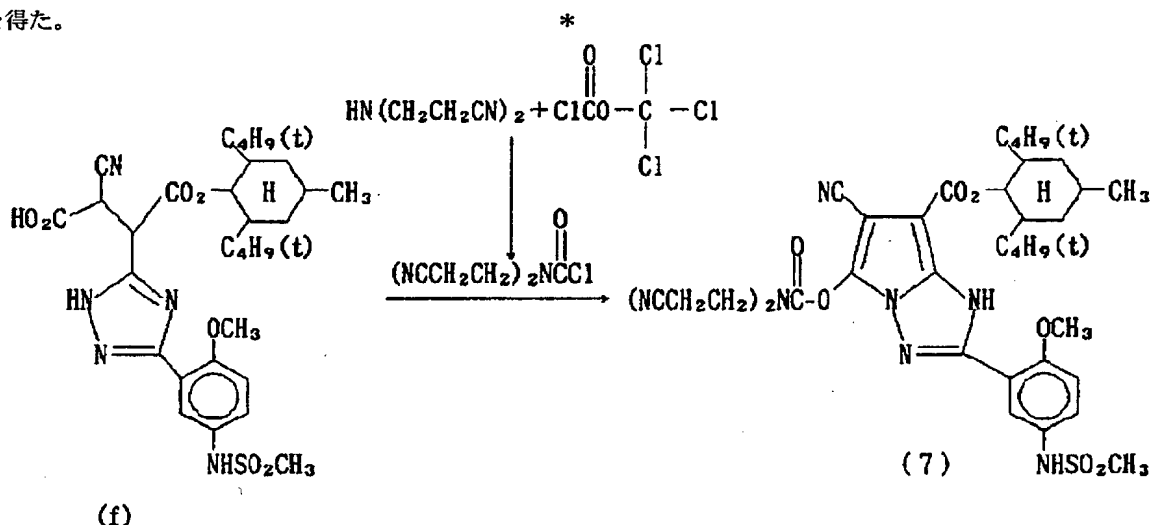
33

34

30分攪拌した(溶液s)。粗化合物c(15g)のテトラヒドロフラン100ml溶液に、0℃にて溶液sを滴下して室温にて1時間攪拌した。反応液に1N塩酸200ml及び酢酸エチル200mlを加え抽出した。有機相を水及び食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製することにより化合物d(12.1g)を得た。

【0043】化合物eの合成

化合物d(12.1g、24.8ミリモル)のメタノール100ml溶液に水酸化ナトリウム5g水溶液50mlを加え、50℃にて2時間攪拌した。反応液に1N塩酸200ml及び酢酸エチル200mlを加え抽出した。有機相を水及び食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥した後、溶媒を減圧留去することにより化合物e(11.2g)を得た。



【0047】ギ酸クロロトリクロロメチル(1.23ml、10.2ミリモル)のジクロロメタン(10ml)溶液に0℃にてビス(シアノエチル)アミン(2.23g、20.4ミリモル)及びジイソプロピルエチルアミン(2.64g、20.4ミリモル)のジクロロメタン(10ml)溶液を滴下し、さらに室温にて30分攪拌した。

【0048】化合物(f)(5.75g、9.30ミリモル)のピリジン(100ml)溶液に0℃にて上記溶液を滴下した。室温にて2時間攪拌した後、希塩酸水500mlに注加し、酢酸エチル200mlで抽出した。有機層を水洗(3回)した後、硫酸ナトリウムにて乾燥した。減圧にて濃縮後、カラムクロマトグラフィーにて精製することにより目的の例示化合物(7)(4.2g、5.6ミリモル、融点217~218℃)を得た。

【0049】本発明のシアンカブラーは公知のフェノール系シアンカブラーやナフトール系シアンカブラーと併用することができる。この場合、本発明のシアンカブラーの使用比率は25%以上が好ましい。

【0050】本発明のシアンカブラーの感光材料中での

*【0044】化合物(1)の合成

化合物(e)(11.2g、23.6ミリモル)のピリジン(60ml)溶液に0℃にてモルホリノカルバモイルクロリド(6.7g、44.8ミリモル)を滴下した。室温にて2時間攪拌した後、希塩酸水200mlに注加し、酢酸エチル100mlで抽出した。有機層を水洗(3回)した後、硫酸ナトリウムにて乾燥した。減圧にて濃縮した後、酢酸エチル-ヘキサンより再結晶することにより、目的の例示化合物(1)(10.3g、18.1ミリモル、融点268~272℃)を得た。

【0045】合成例2. 例示化合物(7)の合成

下記スキームにより例示化合物(7)を合成した。(化合物(f)までは合成例1と同様な方法で合成した。)

【0046】

【化21】

使用量は、感光材料1m²当たり、0.001g~10gの範囲であり、好ましくは0.01g~5g、より好ましくは0.02g~2gの範囲である。

【0051】次に一般式(H)についてさらに詳細に説明する。R¹、R²の脂肪族基としては、炭素数1~30のもので、直鎖、分岐、又は環状のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基又はアルキニル基であり、アルキル基は、炭素数1~30の直鎖、分岐鎖又は環状のもので、例えばメチル、シクロヘキシル、2-オクチル、オクタデシルである。アラルキル基としては、炭素数7~30のもので、例えばベンジル、フェニル、トリチルである。アルケニル基としては炭素数2~30のもので例えばビニル、1-ドデセニルである。アルキニル基としては炭素数2~30のもので、例えばエチニル、オクチニル、フェニルエチニルである。R¹、R²の芳香族基としては、炭素数6~30のアリール基であり、例えばフェニル、ナフチルである。R¹、R²のヘテロ環基としては、飽和又は不飽和で、単環又は縮合環でもよく、例えばピリジル、イミダゾリル、チアゾリル、キノリル、モルホリノ、チエニルがあげられる。

35

36

【0052】 R^2 のヒドラジノ基としては一般式 (H) の $R^1-N(R^3)-N(R^5)-$ があげられる。

【0053】 R^3 、 R^1 、 R^5 のアルカリ条件下 (好ましくは pH 9.0 以上、更に好ましくは pH 10.0 以上) で除去される基としては、炭素数 20 以下のものであって、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ジアルキルアミノメチル基、ヒドロキシメチル基等があげられる。 R^5 のアルキルとしては、 R^{11} で述べたものであり、 $R^3 \sim R^5$ としては水素原子が好ましい。 R^6 、 R^7 、 R^8 のアルキル基としては炭素数 1~20 のもので、メチル、シクロヘキシル、ドデシルがあげられる。 R^6 、 R^7 、 R^8 のアリール基としては、炭素数 6~20 のものでフェニル、ナフチルがあげられる。以上述べた基は可能な場合、置換基を有してもよく、置換基として、アルキル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、アシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基又はスルホ基があげられる。

【0054】とくに R^1 が芳香族基であるとき置換基としては電子供与性基が好ましく、例えばアシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基又はアルコキシ基があげられる。一般式 (H) で表わされる化合物が耐拡散性であるとは、パラスト基を含むか、又はハロゲン化銀への吸着を強める基を含むことである。パラスト基は、8 以上の炭素数を有する写真性に対して比較的の不活性な基であり、パラスト基としては、カブラー等の不動性写真用素材において常用されるパラスト基

【0055】またその場合、置換基として極性基を有する場合がより好ましい。極性基としては π 値 (C. Hansh から Journal of Organic Chemistry、第 11 巻、P 1207~1216 (1973) で定義されている。) が、単独あるいは組合せで -1.0 より小さくなる基で、例

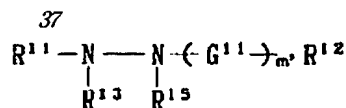
えばヒドロキシ、スルホンアミド、アミノ、カルボキシ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、ヘテロ環基などがあげられる。パラスト基を含む場合一般式 (H) で表わされる化合物の分子量は 300~1500 であり、好ましくは 450~1500、より好ましくは 500~800 である。

【0056】ハロゲン化銀表面への吸着を強める基としては、例えば、チオ尿素基、複素環チオアミド基、メルカプト複素環基、アゾール基などの米国特許第 4,385,108 号、同 4,459,347 号、特開昭 59-195,233 号、同 59-200,231 号、同 59-201,045 号、同 59-201,046 号、同 59-201,047 号、同 59-201,048 号、同 59-201,049 号、同 60-179734 号、同 61-170733 号、同 62-948 号等に記載された基が挙げられる。好ましいものとしては、非環状チオアミド基、例えば、チオウレイド、チオウレタン)、環状のチオアミド基 (すなわちメルカプト置換含窒素ヘテロ環で、例えば 2-メルカプトチアジアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプト-1,3,4-オキサジアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール)、又は含窒素ヘテロ環基 (例えば、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール) の場合である。

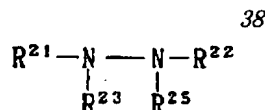
【0057】耐拡散性基としては、ハロゲン化銀表面への吸着を強める基よりもパラスト基を有する方がより好ましい。

【0058】一般式 (H) の $- (G) -$ としては、 $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CON(R^6)-$ 、 $-COO-$ 、 $-COCON(R^6)-$ 、 $-COOCO-$ 、 $-SO_2N(R^7)-$ 、 $-C(=S)-$ 、イミノメチレン基があげられる。 $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CON(R^6)-$ 又は $-COO-$ が好ましく、 $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-CON(R^6)-$ 、 $-COO-$ がさらに好ましく、 $-CO-$ が最も好ましい。一般式 (H) で示される化合物のうち、以下の一般式 (H-I) ~ (H-IV) で表わされる化合物又は一般式 (H-V) で表わされる繰り返し単位を有する重合体が好ましい。

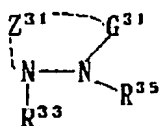
【0059】
【化 22】



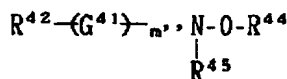
(H-I)



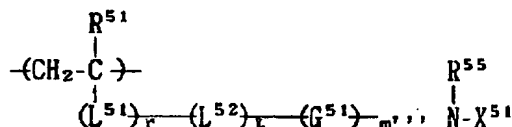
(H-II)



(H-III)



(H-IV)

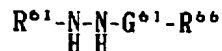


(H-V)

【0060】式中、 R^{11} 、 R^{21} は一般式(H)の R^1 と 20 同義、 G^{11} 、 G^{31} 、 G^{41} 、 G^{51} はGと同義、 R^{13} 、 R^{23} 、 R^{33} は R^3 同義、 R^{44} は R^4 と同義、 R^{15} 、 R^{25} 、 R^{35} 、 R^{45} 、 R^{55} は R^5 と同義、 m' 、 m''' 、 m'''' はmと X^{51} は X^1 と同義である。 R^{12} は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又はヒドラジノ基であり、 R^{22} はシアノ基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基(炭素数1~30のもので、例えばトリフルオロメチル、パーフルオロオクチル)又はヘテロ環基であり、 R^{42} は脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基である。一般式(H-III)の Z^{31} は、4~8員環を形成するのに必要 30 なる非金属原子群を表わし、メチレン、エチレン、トリメチレン、-CO-、1,2-フェニレン、-O-、-S-、-NH-、-NHNH-およびこれらの組合せからなる二価の連結基があげられ、環は5~8員環が好ましい。一般式(H-V)において、 R^{51} は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基であり、 L^{51} は-CO-、-SO₂-、-NH-、-O-、-S-、フェニレン、アルキレンおよびこれらの組合せからなる二価の連結基であり、 L^{52} は一般式(H)の R^1 より水素原子を除去した二価の基であり、r、tは0又は1である。一般式(H-I)~(H-V)のうち、以下の一般式(H-VI)がさらに好ましい。

【0061】

【化23】

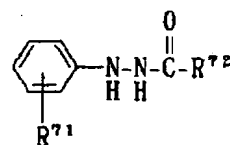


(H-VI)

【0062】式中、 R^{61} は芳香族基を、 R^{62} は脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を、 G^{61} は-CO-、-COCO-、-CON(R^{66})-又は-COO-である。ここで R^{66} は一般式(H)の R^6 と同義である。 R^{61} または R^{66} はバラスト基を含む。さらに以下に示す一般式(H-VII)が最も好ましい。

【0063】

【化24】



(H-VIII)

【0064】式中、 R^{71} はベンゼン環の置換基であり、例えば一般式(H)の R^1 の置換基として述べたものがあげられ、特に電子供与性のもの(例えばアシルアミノ、ウレイド、スルホニルアミノ、アルコキシ)が好ましい。 R^{72} は脂肪族基又は芳香族基である。 R^{71} 又は R^{72} のいずれか一方が炭素数8以上のバラスト基を有する。好ましくは R^{71} 又は R^{72} は極性基を有する。

【0065】以下に本発明の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0066】

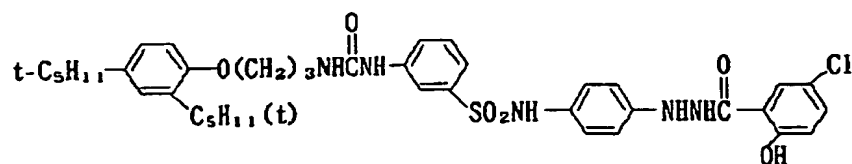
【化25】

(21)

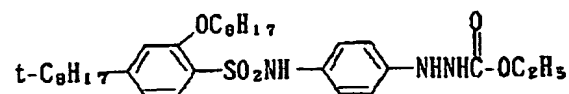
特開平 8-227127

³⁹
H-1

40



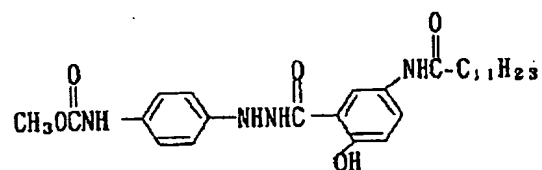
H-2



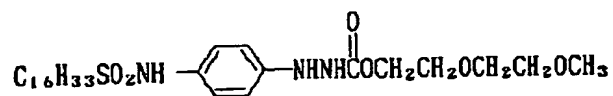
H-3



H-4



H-5



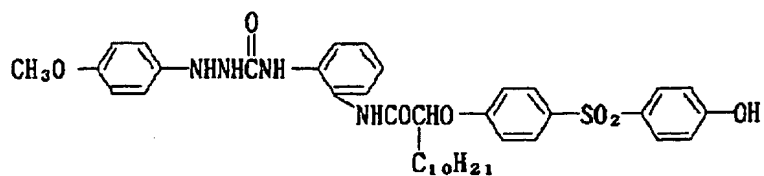
【0067】

【化26】

41

42

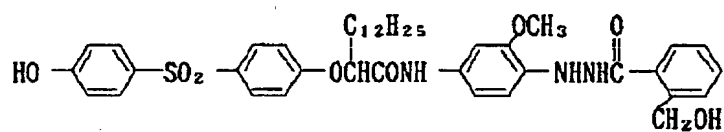
H-6



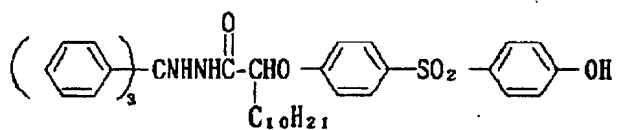
H-7



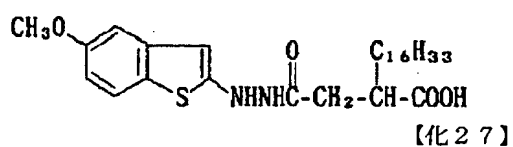
H-8



H-9



H-10



【0068】

【化27】

44

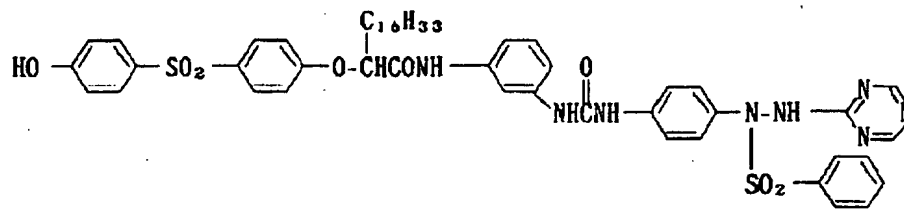
OC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)c2ccc(cc2)OC(=O)Nc3ccccc3S(=O)(=O)Nc4ccc(cc4)Nc5ccccc5C(=O)OCC=CCOc1ccc(NNHS(=O)(=O)c2ccccc2)cc1C(=O)NCC(=O)c3ccc(cc3)S(=O)(=O)c4ccc(O)cc4
$$\text{CH}_3\text{NHNHSO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHC(=O)C(=O)OC}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$$
c1ccc(cc1)S(=O)(=O)Nc2ccc(cc2)N=NN=C3C=CC(=C4C=CC(=C3)C=C4[N+](=O)[O-])S5=C(C=C6C=CC(=C5)C=C6)N7C(=C8C=CC(=C7)C=C8)C(=O)Nc9ccc(cc9)C(=O)Oc10ccc(cc10)C(=O)Nc11ccc(cc11)C(=O)Oc12ccc(cc12)C(=O)Nc13ccc(cc13)C(=O)Oc14ccc(cc14)C(=O)Nc15ccc(cc15)C(=O)Oc16ccc(cc16)C(=O)Nc17ccc(cc17)C(=O)Oc18ccc(cc18)C(=O)Nc19ccc(cc19)C(=O)Oc20ccc(cc20)C(=O)Nc21ccc(cc21)C(=O)Oc22ccc(cc22)C(=O)Nc23ccc(cc23)C(=O)Oc24ccc(cc24)C(=O)Nc25ccc(cc25)C(=O)Oc26ccc(cc26)C(=O)Nc27ccc(cc27)C(=O)Oc28ccc(cc28)C(=O)Nc29ccc(cc29)C(=O)Oc30ccc(cc30)C(=O)Nc31ccc(cc31)C(=O)Oc32ccc(cc32)C(=O)Nc33ccc(cc33)C(=O)Oc34ccc(cc34)C(=O)Nc35ccc(cc35)C(=O)Oc36ccc(cc36)C(=O)Nc37ccc(cc37)C(=O)Oc38ccc(cc38)C(=O)Nc39ccc(cc39)C(=O)Oc40ccc(cc40)C(=O)Nc41ccc(cc41)C(=O)Oc42ccc(cc42)C(=O)Nc43ccc(cc43)C(=O)Oc44ccc(cc44)C(=O)Nc45ccc(cc45)C(=O)Oc46ccc(cc46)C(=O)Nc47ccc(cc47)C(=O)Oc48ccc(cc48)C(=O)Nc49ccc(cc49)C(=O)Oc50ccc(cc50)C(=O)Nc51ccc(cc51)C(=O)Oc52ccc(cc52)C(=O)Nc53ccc(cc53)C(=O)Oc54ccc(cc54)C(=O)Nc55ccc(cc55)C(=O)Oc56ccc(cc56)C(=O)Nc57ccc(cc57)C(=O)Oc58ccc(cc58)C(=O)Nc59ccc(cc59)C(=O)Oc60ccc(cc60)C(=O)Nc61ccc(cc61)C(=O)Oc62ccc(cc62)C(=O)Nc63ccc(cc63)C(=O)Oc64ccc(cc64)C(=O)Nc65ccc(cc65)C(=O)Oc66ccc(cc66)C(=O)Nc67ccc(cc67)C(=O)Oc68ccc(cc68)C(=O)Nc69ccc(cc69)C(=O)Oc70ccc(cc70)C(=O)Nc71ccc(cc71)C(=O)Oc72ccc(cc72)C(=O)Nc73ccc(cc73)C(=O)Oc74ccc(cc74)C(=O)Nc75ccc(cc75)C(=O)Oc76ccc(cc76)C(=O)Nc77ccc(cc77)C(=O)Oc78ccc(cc78)C(=O)Nc79ccc(cc79)C(=O)Oc80ccc(cc80)C(=O)Nc81ccc(cc81)C(=O)Oc82ccc(cc82)C(=O)Nc83ccc(cc83)C(=O)Oc84ccc(cc84)C(=O)Nc85ccc(cc85)C(=O)Oc86ccc(cc86)C(=O)Nc87ccc(cc87)C(=O)Oc88ccc(cc88)C(=O)Nc89ccc(cc89)C(=O)Oc90ccc(cc90)C(=O)Nc91ccc(cc91)C(=O)Oc92ccc(cc92)C(=O)Nc93ccc(cc93)C(=O)Oc94ccc(cc94)C(=O)Nc95ccc(cc95)C(=O)Oc96ccc(cc96)C(=O)Nc97ccc(cc97)C(=O)Oc98ccc(cc98)C(=O)Nc99ccc(cc99)C(=O)Oc100ccc(cc100)C(=O)Nc101ccc(cc101)C(=O)Oc102ccc(cc102)C(=O)Nc103ccc(cc103)C(=O)Oc104ccc(cc104)C(=O)Nc105ccc(cc105)C(=O)Oc106ccc(cc106)C(=O)Nc107ccc(cc107)C(=O)Oc108ccc(cc108)C(=O)Nc109ccc(cc109)C(=O)Oc110ccc(cc110)C(=O)Nc111ccc(cc111)C(=O)Oc112ccc(cc112)C(=O)Nc113ccc(cc113)C(=O)Oc114ccc(cc114)C(=O)Nc115ccc(cc115)C(=O)Oc116ccc(cc116)C(=O)Nc117ccc(cc117)C(=O)Oc118ccc(cc118)C(=O)Nc119ccc(cc119)C(=O)Oc120ccc(cc120)C(=O)Nc121ccc(cc121)C(=O)Oc122ccc(cc122)C(=O)Nc123ccc(cc123)C(=O)Oc124ccc(cc124)C(=O)Nc125ccc(cc125)C(=O)Oc126ccc(cc126)C(=O)Nc127ccc(cc127)C(=O)Oc128ccc(cc128)C(=O)Nc129ccc(cc129)C(=O)Oc130ccc(cc130)C(=O)Nc131ccc(cc131)C(=O)Oc132ccc(cc132)C(=O)Nc133ccc(cc133)C(=O)Oc134ccc(cc134)C(=O)Nc135ccc(cc135)C(=O)Oc136ccc(cc136)C(=O)Nc137ccc(cc137)C(=O)Oc138ccc(cc138)C(=O)Nc139ccc(cc139)C(=O)Oc140ccc(cc140)C(=O)Nc141ccc(cc141)C(=O)Oc142ccc(cc142)C(=O)Nc143ccc(cc143)C(=O)Oc144ccc(cc144)C(=O)Nc145ccc(cc145)C(=O)Oc146ccc(cc146)C(=O)Nc147ccc(cc147)C(=O)Oc148ccc(cc148)C(=O)Nc149ccc(cc149)C(=O)Oc150ccc(cc150)C(=O)Nc151ccc(cc151)C(=O)Oc152ccc(cc152)C(=O)Nc153ccc(cc153)C(=O)Oc154ccc(cc154)C(=O)Nc155ccc(cc155)C(=O)Oc156ccc(cc156)C(=O)Nc157ccc(cc157)C(=O)Oc158ccc(cc158)C(=O)Nc159ccc(cc159)C(=O)Oc160ccc(cc160)C(=O)Nc161ccc(cc161)C(=O)Oc162ccc(cc162)C(=O)Nc163ccc(cc163)C(=O)Oc164ccc(cc164)C(=O)Nc165ccc(cc165)C(=O)Oc166ccc(cc166)C(=O)Nc167ccc(cc167)C(=O)Oc168ccc(cc168)C(=O)Nc169ccc(cc169)C(=O)Oc170ccc(cc170)C(=O)Nc171ccc(cc171)C(=O)Oc172ccc(cc172)C(=O)Nc173ccc(cc173)C(=O)Oc174ccc(cc174)C(=O)Nc175ccc(cc175)C(=O)Oc176ccc(cc176)C(=O)Nc177ccc(cc177)C(=O)Oc178ccc(cc178)C(=O)Nc179ccc(cc179)C(=O)Oc180ccc(cc180)C(=O)Nc181ccc(cc181)C(=O)Oc182ccc(cc182)C(=O)Nc183ccc(cc183)C(=O)Oc184ccc(cc184)C(=O)Nc185ccc(cc185)C(=O)Oc186ccc(cc186)C(=O)Nc187ccc(cc187)C(=O)Oc188ccc(cc188)C(=O)Nc189ccc(cc189)C(=O)Oc190ccc(cc190)C(=O)Nc191ccc(cc191)C(=O)Oc192ccc(cc192)C(=O)Nc193ccc(cc193)C(=O)Oc194ccc(cc194)C(=O)Nc195ccc(cc195)C(=O)Oc196ccc(cc196)C(=O)Nc197ccc(cc197)C(=O)Oc198ccc(cc198)C(=O)Nc199ccc(cc199)C(=O)Oc200ccc(cc200)C(=O)Nc201ccc(cc201)C(=O)Oc202ccc(cc202)C(=O)Nc203ccc(cc203)C(=O)Oc204ccc(cc204)C(=O)Nc205ccc(cc205)C(=O)Oc206ccc(cc206)C(=O)Nc207ccc(cc207)C(=O)Oc208ccc(cc208)C(=O)Nc209ccc(cc209)C(=O)Oc210ccc(cc210)C(=O)Nc211ccc(cc211)C(=O)Oc212ccc(cc212)C(=O)Nc213ccc(cc213)C(=O)Oc214ccc(cc214)C(=O)Nc215ccc(cc215)C(=O)Oc216ccc(cc216)C(=O)Nc217ccc(cc217)C(=O)Oc218ccc(cc218)C(=O)Nc219ccc(cc219)C(=O)Oc220ccc(cc220)C(=O)Nc221ccc(cc221)C(=O)Oc222ccc(cc222)C(=O)Nc223ccc(cc223)C(=O)Oc224ccc(cc224)C(=O)Nc225ccc(cc225)C(=O)Oc226ccc(cc226)C(=O)Nc227ccc(cc227)C(=O)Oc228ccc(cc228)C(=O)Nc229ccc(cc229)C(=O)Oc230ccc(cc230)C(=O)Nc231ccc(cc231)C(=O)Oc232ccc(cc232)C(=O)Nc233ccc(cc233)C(=O)Oc234ccc(cc234)C(=O)Nc235ccc(cc235)C(=O)Oc236ccc(cc236)C(=O)Nc237ccc(cc237)C(=O)Oc238ccc(cc238)C(=O)Nc239ccc(cc239)C(=O)Oc240ccc(cc240)C(=O)Nc241ccc(cc241)C(=O)Oc242ccc(cc242)C(=O)Nc243ccc(cc243)C(=O)Oc244ccc(cc244)C(=O)Nc245ccc(cc245)C(=O)Oc246ccc(cc246)C(=O)Nc247ccc(cc247)C(=O)Oc248ccc(cc248)C(=O)Nc249ccc(cc249)C(=O)Oc250ccc(cc250)C(=O)Nc251ccc(cc251)C(=O)Oc252ccc(cc252)C(=O)Nc253ccc(cc253)C(=O)Oc254ccc(cc254)C(=O)Nc255ccc(cc255)C(=O)Oc256ccc(cc256)C(=O)Nc257ccc(cc257)C(=O)Oc258ccc(cc258)C(=O)Nc259ccc(cc259)C(=O)Oc260ccc(cc260)C(=O)Nc261ccc(cc261)C(=O)Oc262ccc(cc262)C(=O)Nc263ccc(cc263)C(=O)Oc264ccc(cc264)C(=O)Nc265ccc(cc265)C(=O)Oc266ccc(cc266)C(=O)Nc267ccc(cc267)C(=O)Oc268ccc(cc268)C(=O)Nc269ccc(cc269)C(=O)Oc270ccc(cc270)C(=O)Nc271ccc(cc271)C(=O)Oc272ccc(cc272)C(=O)Nc273ccc(cc273)C(=O)Oc274ccc(cc274)C(=O)Nc275ccc(cc275)C(=O)Oc276ccc(cc276)C(=O)Nc277ccc(cc277)C(=O)Oc278ccc(cc278)C(=

【化28】

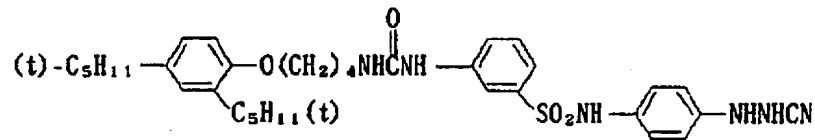
45

46

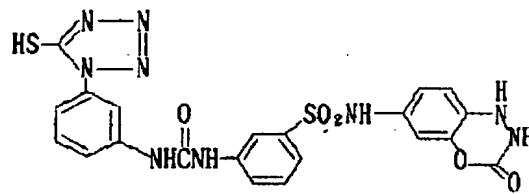
H-15



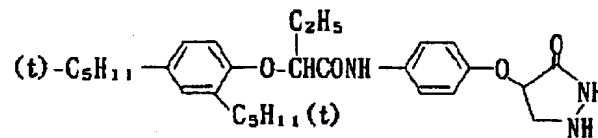
H-16



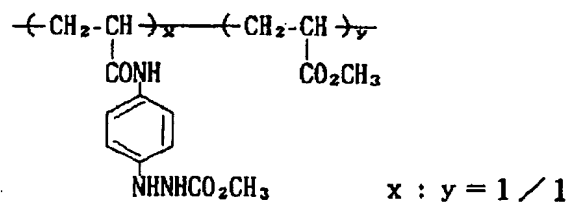
H-17



H-18



H-19

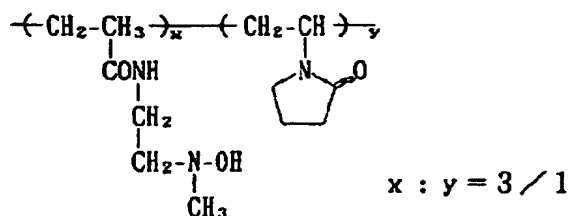


【0070】

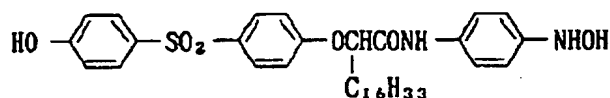
【化29】

47
H-20

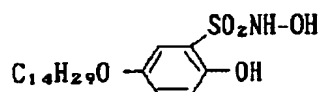
48



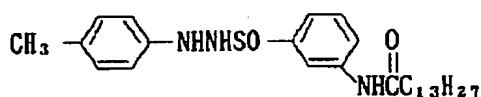
H-21



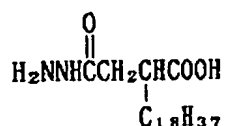
H-22



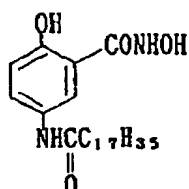
H-23



H-24



H-25



【0071】本発明の一般式(H)で表わされる化合物
の上記以外の具体例やこれらの化合物の合成は、例えば
特開昭62-27731、同63-121838、同6
3-234245、特開平3-164、735、同3-
154、051、同3-150、560、同3-15
0、562、同1-315、731、米国特許4923
787号に記載または引用された特許の方法に順じて容
易に行える。

【0072】本発明の一般式(H)で表わされる化合物
は耐拡散性の化合物として、例えば現像主薬酸化物と反
応して現像抑制剤を放出する化合物が第2回SPSE東
西シンポジウム(1988、10、ハワイ)で報告され

ている。また色にごりを防止する目的では、例えば特開
平1-147455号および欧州特許第338785A
号に記載されている。

【0073】本発明の一般式(H)で表される化合物の
うち一部のヒドラジン系化合物が色濁りを防止する(混
色防止)効果があることはすでに知られている。しか
し、その効果はフェノール系やナフトール系シアンカプ
ラーに対して従来から知られているヒドロキノン系の混
色防止剤よりやや優れている程度であった。ところが本
発明のピロロアゾール型シアンカプラーと併用したとき
には、その効果はより顕著であり、予想をはるかにうわ
まわるものである。さらに本発明の耐拡散性化合物は本

発明のピロアゾール型シアンカプラーの光堅牢性改良にも大きな効果を示す。このような効果は従来の知見からはまったく予想外のことであった。

【0074】本発明の一般式(H)で表される化合物は、支持体上のいかなる層においても使用することができる。すなわち、ハロゲン化銀乳剤層であっても、非感光性の親水性コロイド層（例えば、2つのハロゲン化銀乳剤層に挟まれる非感光性中間層、保護層、アンチハレーション防止層、紫外線吸収層）であってもよい。本発明においては、本発明のシアンカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層と他のハロゲン化銀乳剤層に挟まれる非感光性中間層が好ましい。

【0075】本発明の一般式(H)で表される化合物は本発明のシアンカプラーと同一層中で使用する場合にはシアンカプラー1モル当たり1～0.001モルの範囲で、好ましくは0.5～0.01モル、より好ましくは0.2～0.02モルの範囲である。また非感光性中間層で使用される場合、通常0.001～0.8g/m²であり好ましくは0.005～0.5g/m²、より好まし

くは0.01～0.3g/m²である。

【0076】本発明の一般式(H)で表される化合物は公知の退色防止剤（例えば、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、エーテル系化合物、アミド系化合物、金属錯体など）や公知の混色防止剤（例えばハイドロキノン類、溶出脱色型カプラー類など）と併用してもよい。

【0077】本発明のハロゲン化銀写真乳剤、およびそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる種々の技術や無機・有機の素材については一般にはリサーチ・ディスクロージャー No. 308119 (1989年)に記載されたものを用いることができる。

【0078】これに加えて、より具体的には、例えば、本発明のハロゲン化銀写真乳剤が適用できるカラー写真感光材料に用いることができる技術および無機・有機素材については、欧州特許第436,938A2号の下記の箇所及び下記に引用の特許に記載されている。

【0079】

項 目

該 当 箇 所

- | | |
|------------------|--|
| 1) 層構成 | 第146頁34行目～第147頁25行目 |
| 2) ハロゲン化銀乳剤 | 第147頁26行目～第148頁12行目 |
| 3) イエローカプラー | 第137頁35行目～第146頁33行目、第149頁21行目～23行目 |
| 4) マゼンタカプラー | 第149頁24行目～第28行目；欧州特許第421,453A1号の第3頁5行目～第25頁55行目 |
| 5) 併用できるシアンカプラー | 第149頁29行目～33行目；欧州特許第432,804A2号の第3頁28行目～第40頁2行目 |
| 6) ポリマーカプラー | 第149頁34行目～38行目；欧州特許第435,334A2号の第113頁39行目～第123頁37行目 |
| 7) カラーカプラー | 第53頁42行目～第137頁34行目、第149頁39行目～45行目 |
| 8) その他の機能性カプラー | 第7頁1行目～第53頁41行目、第149頁46行目～第150頁3行目；欧州特許第435,334A2号の第3頁1行目～第29頁50行目 |
| 9) 防腐・防黴剤 | 第150頁25行目～28行目 |
| 10) ホルマリンスカベンジャー | 第149頁15行目～17行目 |
| 11) その他の添加剤 | 第153頁38行目～47行目；欧州特許第421,453A1号の第75頁21行目～第84頁56行目、第27頁40行目～第37頁40行目 |
| 12) 分散方法 | 第150頁4行目～24行目 |
| 13) 支持体 | 第150頁32行目～34行目 |
| 14) 膜厚・膜物性 | 第150頁35行目～49行目 |
| 15) 発色現像工程 | 第150頁50行目～第151頁47行目 |
| 16) 脱銀工程 | 第151頁48行目～第152頁53行目 |
| 17) 自動現像機 | 第152頁54行目～第153頁2行目 |
| 18) 水洗・安定工程 | 第153頁3行目～37行目 |

51

52

【0080】

【実施例】

(実施例-1) 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するがこれに限定されるものではない。

試料101の作製

下塗りを施した厚味127 μ の三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層より成る多層カラー感光材料を作製し、試料101とした。数字は m^2 当りの添加量を表わす。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

【0081】第1層：ハレーション防止層

黒コロイド銀	0.10 g
ゼラチン	1.90 g
紫外線吸収剤U-1	0.10 g

第3層：中間層

表面及び内部をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μm 、変動係数18%、AgI含量1モル%）

黄色コロイド銀
ゼラチン

銀量	0.050 g
銀量	0.030 g
	0.40 g

【0084】第4層：低感度赤感性乳剤層

乳剤A	銀量	0.30 g
乳剤B	銀量	0.20 g
ゼラチン		0.80 g
カプラーC-1		0.25 g
化合物Cpd-C		5.0mg
化合物Cpd-J		5.0mg
高沸点有機溶媒Oil-2		0.25 g
添加物P-1		0.10 g

【0085】第5層：中感度赤感性乳剤層

乳剤B	銀量	0.20 g
乳剤C	銀量	0.30 g
ゼラチン		0.80 g
カプラーC-1		0.40 g
高沸点有機溶媒Oil-2		0.40 g
添加物P-1		0.10 g

第8層：中間層

表面及び内部をかぶらせた沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μm 、変動係数16%、AgI含量0.3モル%）

黄色コロイド銀
ゼラチン
添加物P-1
混色防止剤Cpd-A
化合物Cpd-C

銀量	0.020 g
銀量	0.020 g
	1.00 g
	0.20 g
	0.10 g
	0.10 g

【0089】第9層：低感度緑感性乳剤層

乳剤E	銀量	0.10 g
乳剤F	銀量	0.20 g
乳剤G	銀量	0.20 g
ゼラチン		0.50 g

* 紫外線吸収剤U-3

0.040 g

紫外線吸収剤U-4

0.10 g

高沸点有機溶媒Oil-1

0.10 g

染料E-1の微結晶固体分散物

0.10 g

【0082】第2層：中間層

ゼラチン

0.40 g

混色防止剤Cpd-A

0.10 g

化合物Cpd-C

5.0mg

化合物Cpd-J

5.0mg

10 化合物Cpd-K

3.0mg

高沸点有機溶媒Oil-3

0.10 g

染料D-4

0.80mg

【0083】

*

※【0086】第6層：高感度赤感性乳剤層

乳剤D	銀量	0.40 g
ゼラチン		2.00 g
カプラーC-1		1.00 g
高沸点有機溶媒Oil-2		1.00 g
添加物P-1		0.10 g
【0087】第7層：中間層		
ゼラチン		0.60 g
添加物M-1		0.30 g
30 混色防止剤Cpd-A		0.02 g
染料D-5		0.020 g
染料D-6		0.010 g
化合物Cpd-J		5.0mg
高沸点有機溶媒Oil-1		0.020 g

【0088】

※

カプラーC-4

0.10 g

カプラーC-7

0.050 g

カプラーC-8

0.10 g

化合物Cpd-B

0.030 g

50 化合物Cpd-D

0.020 g

53

54

化合物Cpd-E	0.020 g
化合物Cpd-F	0.040 g
化合物Cpd-J	10mg
高沸点有機溶媒O i l - 1	0.10 g
高沸点有機溶媒O i l - 2	0.10 g
【0090】第10層：中感度緑感性乳剤層	
乳剤G	銀量 0.30 g
乳剤H	銀量 0.10 g
ゼラチン	0.60 g
カブラーC-4	0.070 g
カブラーC-7	0.050 g
カブラーC-8	0.050 g
化合物Cpd-B	0.030 g
化合物Cpd-D	0.020 g
化合物Cpd-E	0.020 g
化合物Cpd-F	0.050 g
高沸点有機溶媒O i l - 2	0.010 g
【0091】第11層：高感度緑感性乳剤層	
乳剤I	銀量 0.50 g
ゼラチン	1.00 g
カブラーC-4	0.20 g
カブラーC-7	0.10 g
カブラーC-8	0.050 g
化合物Cpd-B	0.080 g
化合物Cpd-E	0.020 g
化合物Cpd-F	0.040 g
化合物Cpd-K	5.0mg
高沸点有機溶媒O i l - 1	0.020 g
高沸点有機溶媒O i l - 2	0.020 g
【0092】第12層：中間層	
ゼラチン	0.06 g
化合物Cpd-L	0.050 g
高沸点有機溶媒O i l - 1	0.050 g
【0093】第13層：イエローフィルター層	
黄色コロイド銀	銀量 0.020 g
ゼラチン	1.10 g
混色防止剤Cpd-A	0.020 g
高沸点有機溶媒O i l - 1	0.005 g
染料E-2の微結晶固体分散物	0.030 g

第19層：第2保護層

コロイド銀

銀量 0.10mg

微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μ m、AgI含量1モル%）

銀量 0.10 g

ゼラチン

0.40 g

【0100】

第20層：第3保護層

ゼラチン

0.40 g

ポリメチルメタクリレート（平均粒径1.5 μ ）

0.10 g

メチルメタクリレートとアクリル酸の4：6の共重合体

染料E-3の微結晶固体分散物	0.020 g
【0094】第14層：中間層	
ゼラチン	0.60 g
【0095】第15層：低感度青感性乳剤層	
乳剤J	銀量 0.20 g
乳剤K	銀量 0.30 g
ゼラチン	0.80 g
カブラーC-5	0.20 g
カブラーC-6	0.10 g
10 カブラーC-10	0.40 g
【0096】第16層：中感度青感性乳剤層	
乳剤L	銀量 0.30 g
乳剤M	銀量 0.30 g
ゼラチン	0.90 g
カブラーC-5	0.10 g
カブラーC-6	0.10 g
カブラーC-10	0.60 g
【0097】第17層：高感度青感性乳剤層	
乳剤N	銀量 0.20 g
20 乳剤O	銀量 0.20 g
ゼラチン	1.20 g
カブラーC-5	0.10 g
カブラーC-6	0.10 g
カブラーC-10	0.60 g
高沸点有機溶媒O i l - 2	0.10 g
【0098】	
第18層：第1保護層	
ゼラチン	0.70 g
紫外線吸収剤U-1	0.20 g
30 紫外線吸収剤U-2	0.050 g
紫外線吸収剤U-5	0.30 g
ホルマリンスカベンジャー	
Cpd-H	0.40 g
染料D-1	0.15 g
染料D-2	0.050 g
染料D-3	0.10 g

【0099】

(平均粒径1.5 μ)

シリコンオイル

界面活性剤W-1

界面活性剤W-2

【0101】また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤F-1～F-8を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤h-1及び塗布用、乳化用界面活性剤W-3、W-4、W-5、W-6を添加した。更に防腐、防霉剤としてフェノール、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-安息香酸ブチルエステルを添加した。

有機固体分散染料の分散物の調整

染料E-1を以下の方法で分散した。即ち、メタノールを30%含む染料のウェットケーキ1430gに水及びBASF社製 Pluronic F88 (エチレンオキシド-プロピレンオキシド ブロック共重合体) 200gを加えて攪拌し、染料濃度6%のスラリーとした。次に、アイ

表1

試料101に用いた沃臭化銀乳剤は以下のとおりである。

乳剤名	粒子の特徴	球相当		
		平均粒径 (μ m)	変動係数 (%)	AgI含率 (%)
A	単分散14面体粒子	0.28	16	4.0
B	単分散立方体内部潜像型粒子	0.30	10	4.0
C	単分散立方体粒子	0.38	10	5.0
D	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比3.0	0.68	8	2.0
E	単分散立方体粒子	0.20	17	4.0
F	単分散14面体粒子	0.25	16	4.0
G	単分散立方体内部潜像型粒子	0.40	11	4.0
H	単分散立方体粒子	0.50	9	3.5
I	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比5.0	0.80	10	2.0
J	単分散立方体粒子	0.30	18	4.0
K	単分散14面体粒子,	0.45	17	4.0
L	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比5.0	0.55	10	2.0
M	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比8.0	0.70	13	2.0
N	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比6.0	1.00	10	1.5
O	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比9.0	1.20	15	1.5

【0104】

【表2】

0.10g

0.030g

3.0mg

0.030g

メックス(株)製ウルトラビスコミル(UVM-2)に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700ml充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.5l/minで8時間粉碎した。ビーズを濾過して除き、水を加えて染料濃度3%に希釈した後、安定化のために90℃で10時間加熱した。得られた染料微粒子の平均粒径は0.60 μ mであり、粒径の分布の広さ(粒径標準偏差 \times 100/平均粒径)は18%であった。

【0102】同様にして、染料E-2、E-3の固体分散物を得た。平均粒径は0.54 μ mおよび0.56 μ mであった。

【0103】

【表1】

表 2

乳剤A～Iの分光増感

乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1 mol 当たりの添加量 (g)
A	S-2	0.025
	S-3	0.25
	S-8	0.010
B	S-1	0.010
	S-3	0.25
	S-8	0.010
C	S-1	0.010
	S-2	0.010
	S-3	0.25
D	S-8	0.010
	S-2	0.010
	S-3	0.10
E	S-8	0.010
	S-4	0.50
	S-5	0.10
F	S-4	0.30
	S-5	0.10
G	S-4	0.25
	S-5	0.08
	S-9	0.05
H	S-4	0.20
	S-5	0.060
	S-9	0.050
I	S-4	0.30
	S-5	0.070
	S-9	0.10

【0105】

【表3】

表 3

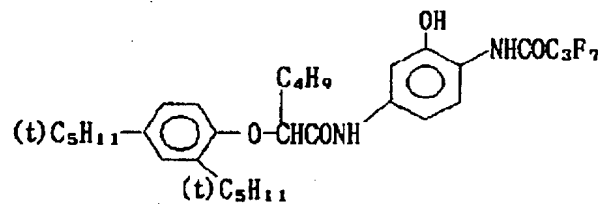
乳剤J～Nの分光増感

乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1 mol 当たりの添加量 (g)
J	S-6	0.050
	S-7	0.20
K	S-6	0.05
	S-7	0.20
L	S-6	0.060
	S-7	0.22
M	S-6	0.050
	S-7	0.17
N	S-6	0.040
	S-7	0.15
O	S-6	0.060
	S-7	0.22

【0106】

20 【化30】

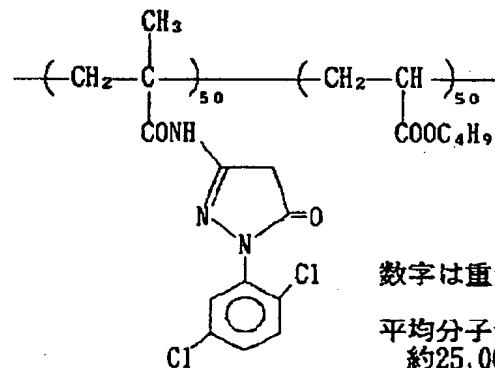
C-1



30

C-4

40



数字は重量%

平均分子量：
約25,000

【0107】

【化31】

60

CC(C)C(=O)C(=O)Nc1ccc(Cl)c(C(=O)OCC)c1N2C(=O)C(=O)N(CC2)Cc3ccccc3CC(C)C(=O)C(=O)Nc1ccc(Cl)cc1NS(=O)(=O)C16H33Oc2ccccc2C(=O)OCCCCCCCc1ccc(OCCNC(=O)c2ccccc2C3=CNC(=O)N3C4=CC(=CC=C4Cl)Cl)cc1CCCC

【化 3 2】

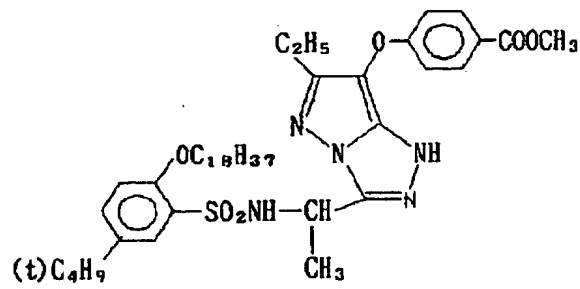
(32)

特開平 8 - 2 2 7 1 2 7

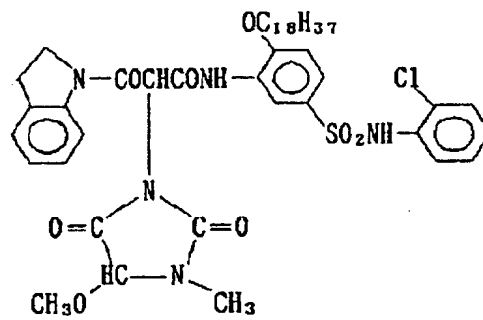
61

C - 8

62



C - 1 0



【0109】

【化33】

30

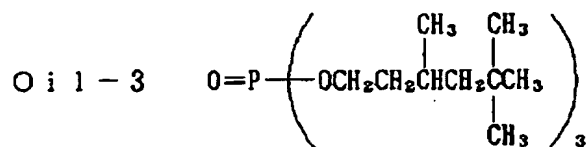
(33)

特開平8-227127

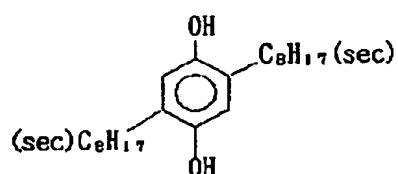
63

Oil-1 フタル酸ジブチル

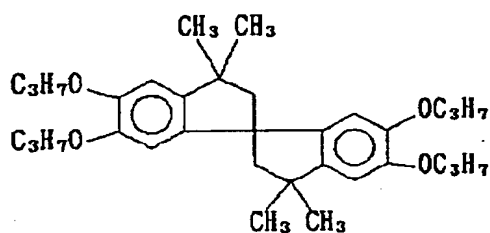
Oil-2 リン酸トリクレジル



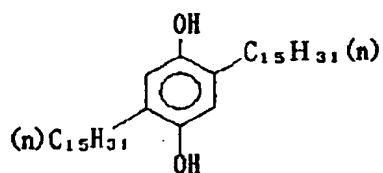
Cpd-A



Cpd-B



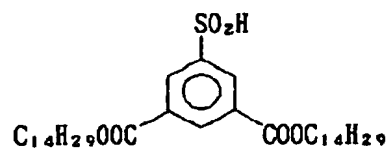
Cpd-C



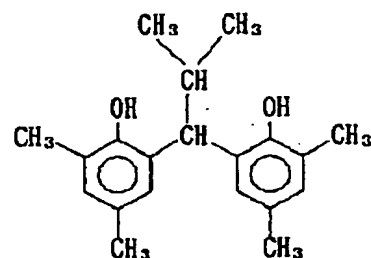
[0110]

[化34]

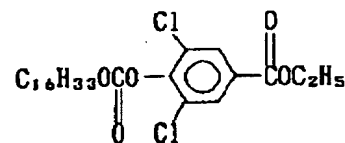
Cpd-D



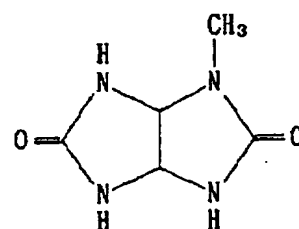
Cpd-E



Cpd-F



Cpd-H



[0111]

[化35]

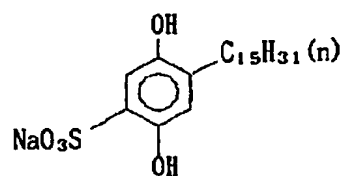
10

20

30

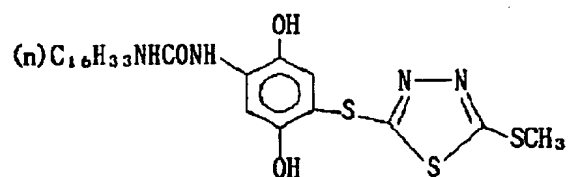
65

C p d - I

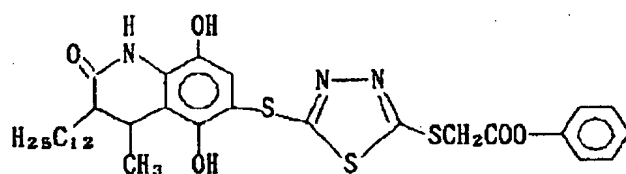


66

C p d - J



C p d - K



【0112】

【化36】

(35)

特開平 8 - 2 2 7 1 2 7

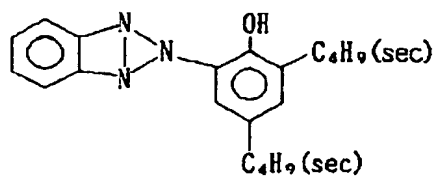
67

68

U - 1

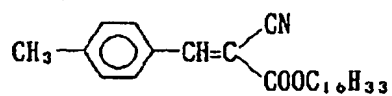
【0 1 1 3】

【化 3 7】



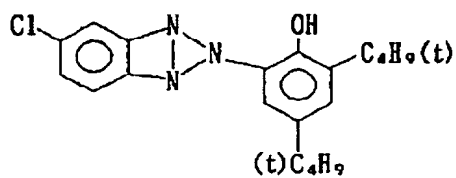
U - 2

10



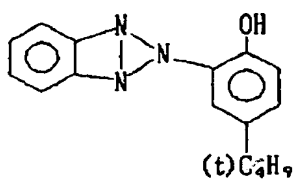
U - 3

20

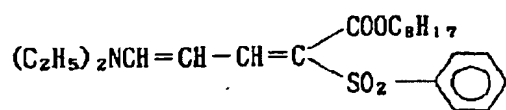


U - 4

30



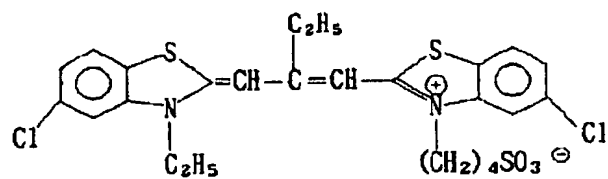
U - 5



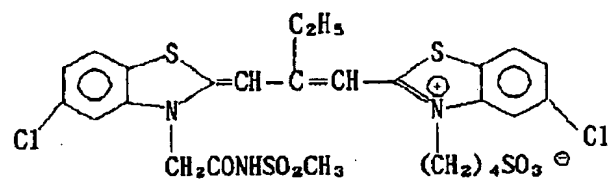
69

70

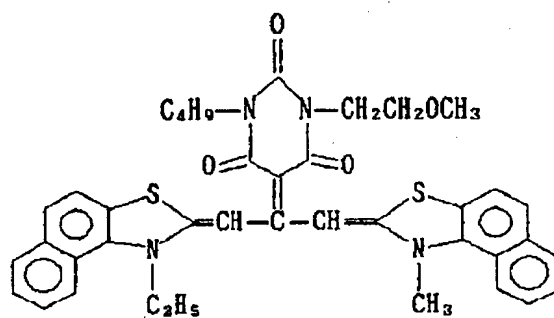
S - 1



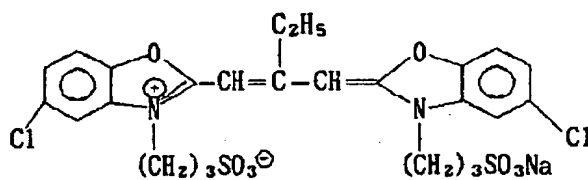
S - 2



S - 3



S - 4

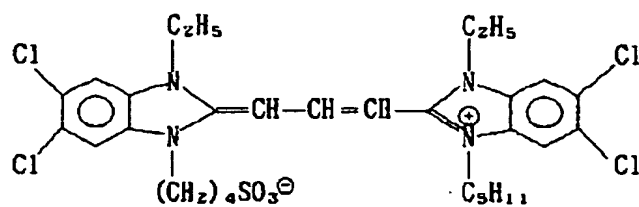


【0114】

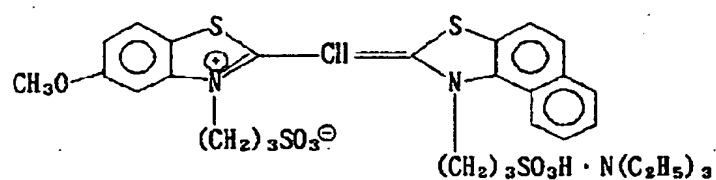
【化38】

71
S-5

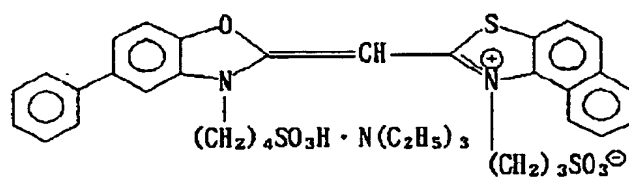
72



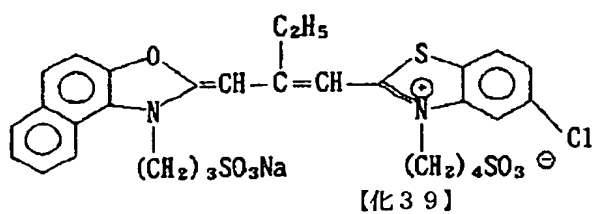
S-6



S-7



S-8



【0115】

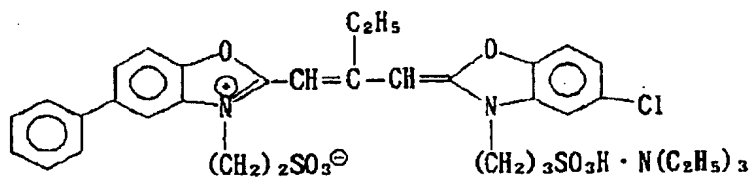
【化39】

(38)

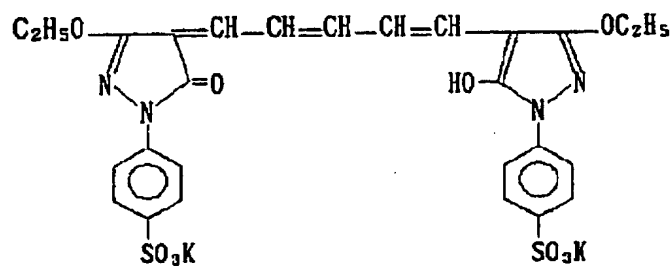
特開平8-227127

73
S-9

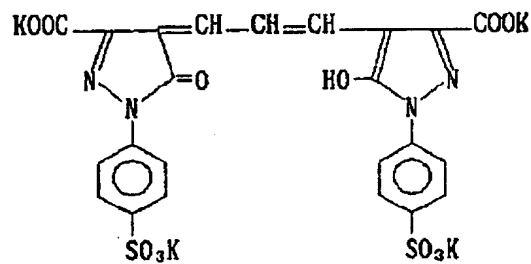
74



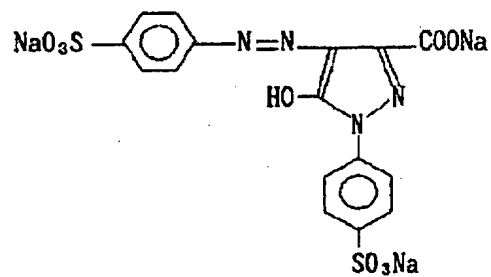
D-1



D-2



D-3



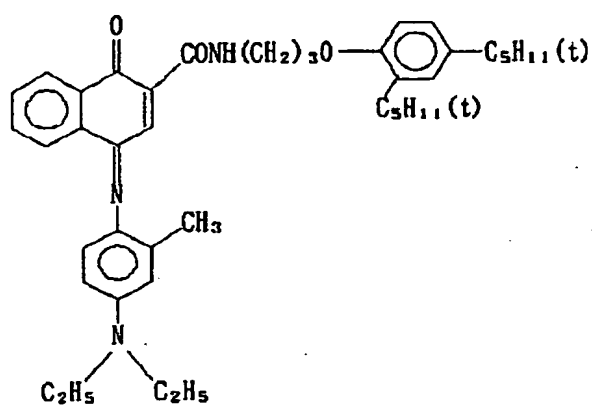
【0116】

【化40】

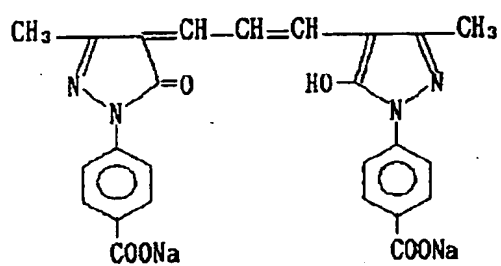
75

76

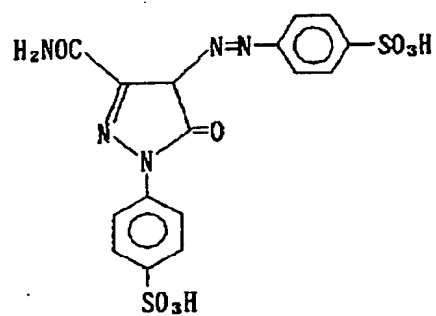
D-4



D-5



D-6



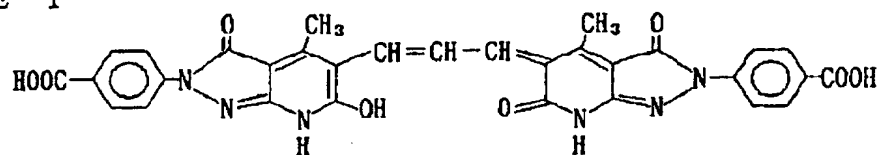
【0117】

【化41】

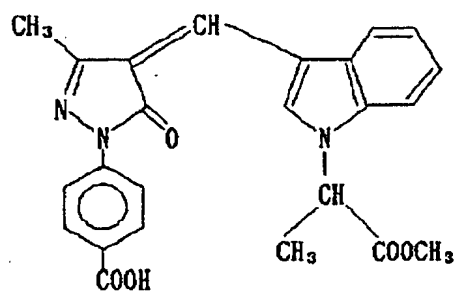
77

78

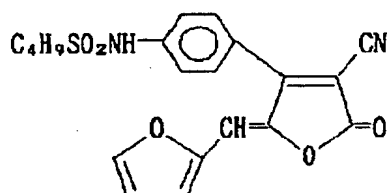
E-1



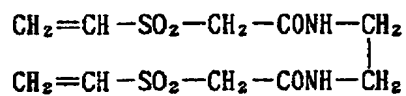
E-2



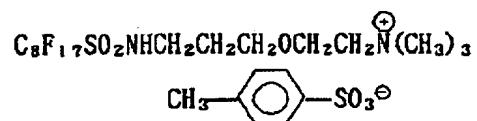
E-3



h-1



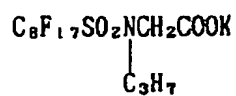
W-1



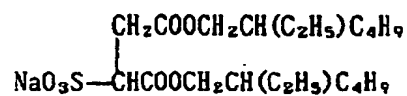
【0118】

【化42】

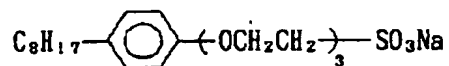
79
W-2



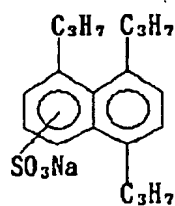
W-3



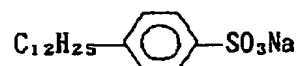
W-4



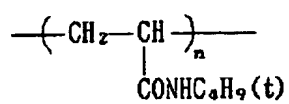
W-5



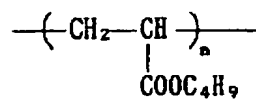
W-6



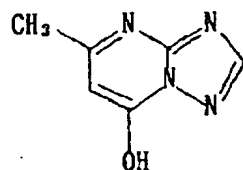
P-1



M-1



F-1

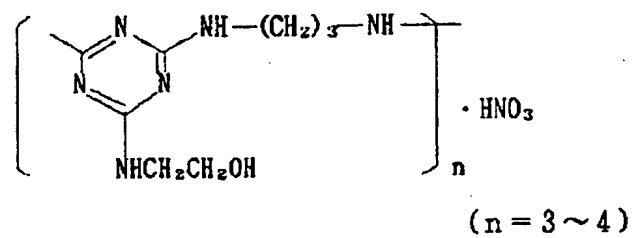


【0119】

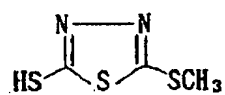
【化43】

81
F - 2

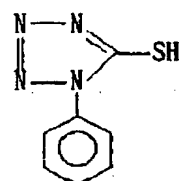
82



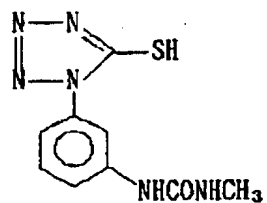
F - 3



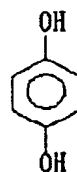
F - 4



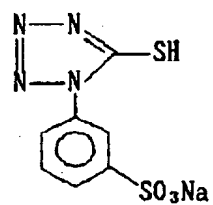
F - 5



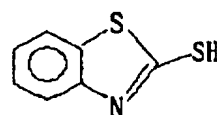
F - 6



F - 7



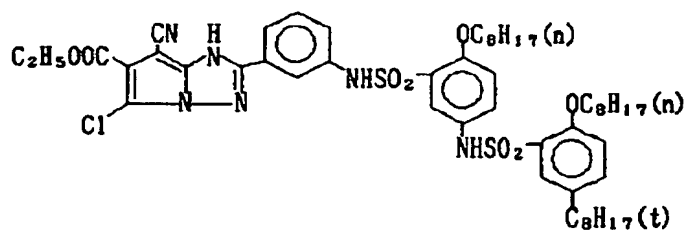
F - 8



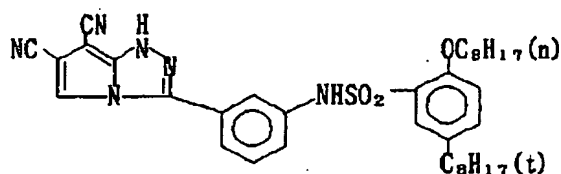
【0120】

【化44】

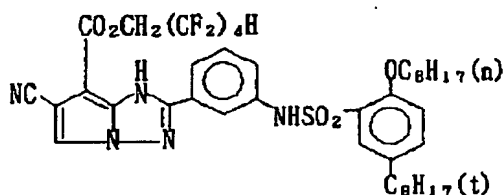
Ex C-1 (US 5, 256, 526記載)



Ex C-2 (US 5, 270, 153記載)



Ex C-3 (特開平5-232651記載)



【0121】次に試料101の第4層、第5層、第6層のシアンカプラーC-1及び第2層、第7層、第8層、第13層の混色防止剤Cpd-Aを変更する以外は、試料101と全く同様にして試料102~127を作成した。これらの内容を下記表4、5にまとめて示した。なお本発明のシアンカプラーは等モルで置き換えた。

【0122】得られた試料101~127について、白色光源でセンチメートル用ウエッジを通して露光した。露光後の試料は、下記の処理工程により反転処理を施した。

【0123】

処理工程	時間	温度	タンク容量	補充量
第一現像	6分	38℃	12リットル	2200ミリリットル/㎡ ²
第一水洗	2分	38℃	4リットル	7500ミリリットル/㎡ ²
反 転	2分	38℃	4リットル	1100ミリリットル/㎡ ²
発色現像	6分	38℃	12リットル	2200ミリリットル/㎡ ²
前 漂 白	2分	38℃	4リットル	1100ミリリットル/㎡ ²
漂 白	6分	38℃	12リットル	220ミリリットル/㎡ ²
定 着	4分	38℃	8リットル	1100ミリリットル/㎡ ²
第二水洗	4分	38℃	8リットル	7500ミリリットル/㎡ ²
最終リンス	1分	25℃	2リットル	1100ミリリットル/㎡ ²

【0124】各処理液の組成は以下の通りであった。

〔第一現像液〕

〔タンク液〕

〔補充液〕

ニトリロー-N, N, N-トリメチレンホスホン酸・5ナトリウム塩

1.5 g

1.5 g

85		86
ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム塩		
	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	30 g	30 g
ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム		
	20 g	20 g
炭酸カリウム	15 g	20 g
重炭酸ナトリウム	12 g	15 g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン		
	15 g	20 g
臭化カリウム	2.5 g	1.4 g
チオシアン酸カリウム	1.2 g	1.2 g
ヨウ化カリウム	2.0 mg	—
ジエチレングリコール	13 g	15 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	9.60	9.60
pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。		

【0125】

〔反転液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸・5ナトリウム塩	3.0 g	タンク液に同じ
塩化第一スズ・2水塩	1.0 g	
p-アミノフェノール	0.1 g	
水酸化ナトリウム	8 g	
氷酢酸	15 ミリリットル	
水を加えて	1000 ミリリットル	
pH	6.00	
pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。		

【0126】

〔発色現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸・5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	7.0 g	7.0 g
リン酸3ナトリウム・12水塩	36 g	36 g
臭化カリウム	1.0 g	—
ヨウ化カリウム	90 mg	—
水酸化ナトリウム	3.0 g	3.0 g
シトラジン酸	1.5 g	1.5 g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	11 g	11 g
3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオール	1.0 g	1.0 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	11.80	12.00
pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。		

【0127】

〔前漂白〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	8.0 g	8.0 g
亜硫酸ナトリウム	6.0 g	8.0 g

87		88
1-チオグリセロール	0.4 g	0.4 g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物		
	30 g	35 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.30	6.10
pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。		

【0128】

〔漂白液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩		
	2.0 g	4.0 g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモニウム・2水塩		
	120 g	240 g
臭化カリウム	100 g	200 g
硝酸アンモニウム	10 g	20 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	5.70	5.50
pHは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。		

【0129】

〔定着液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
チオ硫酸アンモニウム	80 g	タンク液に同じ
亜硫酸ナトリウム	5.0 g	"
重亜硫酸ナトリウム	5.0 g	"
水を加えて	1000ミリリットル	"
pH	6.60	
pHは酢酸又はアンモニア水で調整した。		

【0130】

〔安定液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン		
	0.02 g	0.03 g
ポリオキシエチレン-p-モノニルフェニルエーテル (平均重合度10)	0.3 g	0.3 g
ポリマレイン酸(平均分子量2,000)	0.1 g	0.15 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	7.0	7.0

【0131】現像処理後、発色性、色素画像の堅牢性の評価を行った。発色性は赤色フィルターで最高濃度(D_{max}/R)を測定し評価した。ここで(D_{max}/R)が大きいことは発色性が高い(活性が高い)ことを示す。光退色は、キセノン光照射下(照度10万ルクス、5時間点灯/1時間消灯の間欠照射、チャンパー内は30℃60%RHに調湿)で4日間保管して退色試験を行った。キセノン光照射前後の濃度変化を赤色フィルターで測定し、初期シアン濃度0.3における色像の残存率を%で示した。残存率が小さいことは光退色が大きいことを示す。暗退色は、80℃70%の調湿下で21日間保存し退色試験を行った。湿熱保存前後の濃度変化を赤色フィルターで測定し、初期シアン濃度1.0における色像の残存率で評価した。残存率が小さいことは

暗退色が大きいことを示す。

【0132】次に色再現性の評価を実施した。ベース厚み205μmの三酢酸セルロースベースを用い、乳剤層と反対側にカーリング防止層を塗設した以外は、試料101~127と同様に乳剤層を塗設した試料101'~127'を作成した。これらを4インチ×5インチサイズに加工し、マクベス社製カラーチェッカーおよびシアン系統の色が主体の被写体をカメラ撮影し、前記と同様の処理を施した。得られた実技サンプルについて官能評価にて、シアン系統~緑系統の色再現製を評価した。結果をまとめて下記表4、5に示した。

【0133】

【表4】

表4

試料 No.	シアンカブラー			本発明の分散化合物			発色性 Dmax/h	シアン色像 堅牢性 光暗	色再現性	備考
	第4層	第5層	第6層	種	添加量	量				
101(101')	C-1	C-1	C-1	—	—	—	3.05	80	コントロール	比較例
102(102')	ExC-1	ExC-1	ExC-1	—	—	—	2.44	62	101'より彩度高い	比較例
103(103')	ExC-2	ExC-2	ExC-2	—	—	—	2.51	59	101'より彩度高い	比較例
104(104')	C-1	C-1	C-1	H-1	2,7,8,13	Cpd-Aと等量	3.07	81	101'と同等の彩度	比較例
105(105')	ExC-1	ExC-1	ExC-1	H-1	2,7,8,13	Cpd-Aと等量	2.50	63	101'より更に彩度高い	比較例
106(106')	ExC-2	ExC-2	ExC-2	H-1	2,7,8,13	Cpd-Aと等量	2.53	60	101'より更に彩度高い	比較例
107(107')	ExC-3	ExC-3	ExC-3	H-1	2,7,8,13	Cpd-Aと等量	2.75	75	101'より更に彩度高い	比較例
108(108')	(1)	(1)	(1)	H-1	2,7,8,13	Cpd-Aと等量	3.34	85	101'より更に彩度高い	本発明
109(109')	(37)	(37)	(37)	H-1	2,7,8,13	Cpd-Aと等量	3.41	87	101'より更に彩度高い	本発明
110(110')	(37)	(37)	(37)	H-5	2,7,8,13	Cpd-Aと等量	3.45	89	101'より更に彩度高い	本発明
111(111')	(37)	(37)	(37)	H-8	2,7,8,13	Cpd-Aと等量	3.33	88	101'より更に彩度高い	本発明
112(112')	(41)	(41)	(41)	H-8	2,7,8,13	Cpd-Aと等量	3.39	90	101'より更に彩度高い	本発明
113(113')	(41)	(41)	(41)	H-8	2,7,8	Cpd-Aと等量	3.42	90	101'より更に彩度高い	本発明
114(114')	(41)	(41)	(41)	H-8	7,8	Cpd-Aと等量	3.38	89	101'より更に彩度高い	本発明
115(115')	(41)	(41)	(41)	H-8	2	Cpd-Aと等量	3.37	87	101'より更に彩度高い	本発明

【表5】

【0134】

表5

試料 No.	シアソカプラー			本発明の顔料分散化合物			発色性 D _{max} /R	シアソ色 堅牢性 年光	色再現性	備考
116(116')	C-1	C-1	C-1	H-12	4,5,6	カク-の10wt%	2.90	78	84	比較例
117(117')	(7)	(7)	(7)	H-12	4,5,6	カク-の10wt%	3.31	86	95	本発明
118(118')	(7)	(7)	(7)	H-12	4,5,6	カク-の10wt%	3.29	85	94	本発明
119(119')	(7)	(7)	(7)	H-12	4,5	カク-の10wt%	3.13	85	94	本発明
120(120')	(7)	C-1	C-1	H-12	4	カク-の10wt%	3.03	84	88	本発明
121(121')	C-1/(27) =1/1	C-1/(27) =1/1	C-1	H-20	2,7,8	Cpd-Aと等ib	3.02	82	89	本発明
122(122')	(1)/(40) =1/1	(1)/(40) =1/1	(1)/(40) =1/1	H-1	2,7,8,13	Cpd-Aと等ib	3.33	86	95	本発明
123(123')	(13)	(13)	(13)	H-1	2,7,8,13	Cpd-Aと1/1	3.32	85	94	本発明
124(124')	(38)	(38)	(38)	H-1	7,8	Cpd-Aと1/1	3.40	85	96	本発明
125(125')	(39)	(39)	(39)	H-1/H-5 =1/1	2,7,8,13	Cpd-Aと等ib	3.45	89	98	本発明
126(126')	(39)	(39)	(39)	H-8/H-18 =1/1	2,7,8,13	Cpd-Aと等ib	3.38	90	97	本発明
127(127')	(37)	(37)	(37)	H-5/H-19 =1/1	2,7,8	Cpd-Aと等ib	3.41	89	96	本発明

【0135】表4、5の結果から明らかなように、本発明に係わる試料においては、発色性(D_{max}/R)が高く(即ち活性に優れ)、光堅牢性と共に暗堅牢性に優れ、同時に彩度が高く色再現性が改良されている。

【0136】(実施例-2)

試料201の作製

第1層:赤感性乳剤層

ゼラチン	2.20g
カプラーC-1	1.10g
高沸点有機溶媒Oil-2	1.10g

【0138】

第2層:中間層

ゼラチン	1.00g
混色防止剤Cpd-A	0.10g
高沸点有機溶媒Oil-1	0.10g

【0139】

40

下塗りを施した厚み127μmの三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層より成る感光材料を作製し、試料201とした。数字はm²あたりの添加量を表す。

【0137】

50

第3層：緑感性乳剤層

乳剤F	銀量	0.50g
ゼラチン		2.20g

【0140】

第4層：保護層

ゼラチン	1.10g
ポリメチルメタクリレート（平均粒径1.5 μ ）	0.10g
メチルメタクリレートとアクリル酸の4：6共重合体 （平均粒径1.5 μ ）	0.10g
界面活性剤W-1	3.0mg
界面活性剤W-2	0.03g

【0141】また、乳剤層には上記組成物の他に添加剤F-1～F-8を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤H-1及び塗布用、乳化用界面活性剤W-3、W-4、W-5、W-6を添加した。更に防腐、防黴剤としてフェノール、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-安息香酸ブチルエステルを添加した。

【0142】次に試料201の第1層のカプラーC-1及び第2層の混色防止剤Cpd-Aを変更する以外は、試料201と全く同様にして試料202～220を作製した。これらの内容を下記表5にまとめて示した。なお本発明のシアンカプラー、混色防止剤は等モルで置き換*

*えた。

【0143】得られた試料201～220について、4800°Kの緑色光源でセンチメートル用ウエッジを通して露光した。露光後の試料は、実施例-1と同様の処理を施した。

【0144】処理後、赤フィルターで濃度測定を行い、最高濃度（Dmax/R）により層間混色を評価した。ここで（Dmax/R）が大きくなることは、第3層で発生した現像主薬の酸化体が第1層へ拡散している、即ち第2層の混色防止剤の能力が小さく層間混色が増大していることを示す。結果をまとめて表6に示す。

【0145】

【表6】

表6

試料 No.	シアンカプラー	混色防止剤	層間混色 Dmax/R	備 考
201	C-1	Cpd-A	0.15	比較例
202	C-1	なし	0.30	比較例
203	C-1	H-1	0.13	比較例
204	C-1	H-8	0.13	比較例
205	(1)	Cpd-A	0.16	比較例
206	(41)	Cpd-A	0.15	比較例
207	(1)	H-1	0.10	本発明
208	(1)	H-8	0.10	本発明
209	(1)	H-12	0.09	本発明
210	(1)	H-19	0.09	本発明
211	(1)	H-22	0.10	本発明
212	(37)	H-12	0.10	本発明
213	(37)	H-17	0.10	本発明
214	(16)	H-22	0.10	本発明
215	(40)	H-19	0.09	本発明
216	(3)	H-22	0.10	本発明
217	(4)	H-12	0.10	本発明
218	(7)	H-17	0.10	本発明
219	(11)	H-22	0.10	本発明
220	(20)	H-20	0.09	本発明

【0146】表6の結果から明かなように、本発明に係る試料においては層間混色に起因する（Dmax/R）が少なく混色防止の効果が顕著である。（実施例-3）

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作製した。市販のポリエチレン-2, 7-ナフタレートポリマー100重量部と紫外線吸収剤として Tinuvin P. 326 (チバ・ガイギー Ciba-Geigy 社製) 2重量部とを常法により乾燥した後、300℃にて溶融後、T型ダイから押し出し140℃で3.0倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.0倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90μmのPENフィルムを得た。さらに、その一部を直径20cmのステンレス巻き芯

2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処*

ゼラチン	3 g
蒸留水	25 ml
ソジウム α-スルホヘキシルサキシネート	0.05 g
ホルムアルデヒド	0.02 g
サリチル酸	0.1 g
ジアセチルセルロース	0.5 g
p-クロロフェノール	0.5 g
レゾルシン	0.5 g
クレゾール	0.5 g
(CH ₂ =CHSO ₂ CH ₂ CH ₂ NHCO) ₂ CH ₂	0.2 g
トリメチロールプロパンのアジリジン3倍モル付加物	0.2 g
トリメチロールプロパントルエンジソシアナートの3倍モル付加物	0.2 g
メタノール	15 ml
アセトン	85 ml
ホルムアルデヒド	0.01 g
酢酸	0.01 g
濃塩酸	0.01 g

【0147】3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面に、バック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層、および滑り層を塗設した。

3-1) 帯電防止層の塗設

3-1-1) 導電性微粒子分散液 (酸化スズ-酸化アンチモン複合物分散液) の調製

塩化第二スズ水和物230重量部と三塩化アンチモン23重量部をエタノール3000重量部に溶解し、均一溶液を得た。この溶液に、1Nの水酸化ナトリウム水溶液を前記溶液のpHが3になるまで滴下し、コロイド状酸化第二スズと酸化アンチモンの共沈澱を得た。得られた共沈澱を50℃に24時間放置し、赤褐色のコロイド状沈澱を得た。

【0148】赤褐色コロイド状沈澱を遠心分離により分離した。過剰なイオンを除くため、沈澱に水を加え遠心

3-1-1) で作製の導電性微粒子分散液

ゼラチン
水

20重量部
2重量部
27重量部

*理、さらにグロー放電処理、および火焰処理をした後、それぞれの面に下記組成の下塗液を塗布して、下塗層を延伸時高温面側に設けた。コロナ放電処理はピラー Pillar 社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、30cm幅支持体を20m/分で処理する。このとき、電流・電圧の読み取り値より、被処理物は0.375KV・A・分/m²の処理がなされた。処理時の放電周波数は、9.6KHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは、1.6mmであった。又UV放電処理は、75℃で加熱しながら放電処理した。さらにグロー放電処理は、円柱電極で3000Wで30秒間照射した。

分離によって水洗した。この操作を3回繰り返し、過剰イオンを除去した。過剰イオンを除去したコロイド状沈澱200重量部を水1500重量部に再分散し、650℃に加熱した焼成炉に噴霧し、青味がかかった平均粒径0.005μmの酸化スズ-酸化アンチモン複合物の微粒子粉末を得た。この微粒子粉末の比抵抗は5Ω・cmであった。上記の微粒子粉末40重量部と水60重量部の混合液をpH7.0に調製し、攪拌機で粗分散の後、横型サンドミル (商品名ダイノミル; WILLYA. BACHOFENAG製) で滞留時間が30分になるまで分散して調製した。この時の二次凝集体の平均粒径は約0.04μmであった。

【0149】3-1-2) 導電性層の塗設

下記の処方による導電性層を乾燥膜厚が0.2μmになるように塗布し、115℃で60秒間乾燥した。

97

メタノール
 P-クロロフェノール
 レゾルシン
 ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル

得られた導電性膜の抵抗は、 $10^{8.0}$ (100V) であり、優れた帯電防止性能を有するものであった。

3-2) 磁気記録層の塗設

磁性体 Co-被着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (長軸 $0.14\mu\text{m}$ 、短軸 $0.03\mu\text{m}$ の針状、比表面積 $41\text{m}^2/\text{g}$ 、飽和磁化 89emu/g 、表面は酸化アルミと酸化珪素でそれぞれ Fe_2O_3 の2重量%で表面処理されている、保磁力 930Oe 、 $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ 比は $6/94$) 110° *
 上記表面処理済み磁気粒子

ジアセチルセルロース
 メチルエチルケトン
 シクロヘキサノン

さらに、以下の処方でサンドミル ($1/4\text{G}$) で $2000 \times \text{rpm}$ 、4時間微細分散した。

上記混練品
 ジアセチルセルロース
 メチルエチルケトン
 シクロヘキサノン

さらにジアセチルセルロースと、硬化剤としてトリメチロールプロパントルエンジイソシアナートの3倍モル付加物をバインダーに対して $20\text{wt}\%$ 添加した。得られた液の粘度が約 80cp となるように、等量のメチルエチルケトンとシクロヘキサノンで希釈した。又、塗布は、上記の導電性層の上にバーコーターで膜厚が $1.2\mu\text{m}$ となるように行なった。磁性体の量は $62\text{mg}/\text{m}^2$ となるように塗布した。またマツト剤としてシリカ粒子 ($0.3\mu\text{m}$) と研磨剤の酸化アルミ ($0.5\mu\text{m}$) をそれぞれ $10\text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。乾燥は 11° ★

ジアセチルセルロース

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{COOC}_4\text{H}_9$ (化合物a)

$\text{C}_{50}\text{H}_{101}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$ (化合物b)

なお、化合物a/化合物b (6:9) は、キシレンとプロピレングリコールモノメチルエーテル (容量比 1:1) 溶媒中で 105°C に加熱、溶解し、この液を10倍量のプロピレングリコールモノメチルエーテル (25°C) に注加して微細分散液とした。さらに5倍量のアセトン中で希釈した後、高圧ホモジナイザー (200気圧) で再分散し、分散物 (平均粒径 $0.01\mu\text{m}$) にしてから添加して用いた。得られた滑り層の性能は、動摩擦係数 0.06 ($5\text{mm}\phi$ のステンレス硬球、荷重 100g 、スピード $6\text{cm}/\text{minute}$)、静摩擦係数 0.07 (クリップ法) であり、優れた特性を有する。また後述する乳剤面との滑り特性も動摩擦係数 0.12 であった。

【0152】次に、前記で得られたバック層の反対側に、実施例-1と同様の感光材料を塗設し比較した結果実施例-1と同様の効果が得られた。

98

60重量部
 0.5重量部
 2重量部
 0.01重量部

* 0g を水 220g 及びポリ (重合度16) オキシエチレンプロピルトリメトキシシランのシランカップリング剤を 150g 添加して、オープンニードラーで3時間良く混練した。この粗分散した粘性のある液を 70°C で1昼夜乾燥し、水を除去した後、 110°C 、1時間加熱して表面処理をした磁気粒子を作製した。さらに以下の処方

【0150】

1000g
 17g
 100g
 100g

※ rpm 、4時間微細分散した。

100g
 60g
 300g
 300g

★ 5°C 、6分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C となっている)。X-ライトのステータスMでブルーフィルターを用いた時の、磁気記録層の D^8 の色濃度の増加分は、約 0.1 であった。また、磁気記録層の飽和磁化モーメントは $4.2\text{emu}/\text{m}^2$ 、保磁力 923Oe 、角形比は 65% であった。

【0151】3-3) 滑り層の調製

下記処方液を化合物の固形分塗布量が下記のようにになるように塗布し、 110°C で5分乾燥させて滑り層を得た。

$25\text{mg}/\text{m}^2$

$6\text{mg}/\text{m}^2$

$9\text{mg}/\text{m}^2$

【0153】 (実施例-4) 特開平5-307236の実施例-4に記載の第3層、第4層のシアンカプラー1、2を本発明のシアンカプラー (1)、(41) に及び第5層、第8層の混色防止剤1を本発明の化合物H-8に、第11層の混色防止剤2を本発明の化合物H-20にそれぞれ等モル置き換え比較したところ実施例-1と同様の効果が得られた。

【0154】 (実施例-5) 特開平4-362631の実施例-1に記載の第3層のシアンカプラーExC-1、2を本発明のシアンカプラー (37)、(40) に及び第4層、第6層、第7層、第10層の混色防止剤Cpd-7を本発明の化合物H-12にそれぞれ等モル置き換え比較したところ実施例-1と同様の効果が得られた。